C. VANDANGE

MATÉRIEL ET GÉNIE CHIMIQUES

DUNOD

MATÉRIEL

ET

GÉNIE CHIMIQUES

PAR

C. VANDANGE

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
INGÉNIEUR-CONSEIL

PRÉFACE DE

R. DUBRISAY

ANCIEN INGÉNIEUR EN CHEF DES MANUFACTURES DE L'ÉTAT
PROFESSEUR HONORAIRE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ET AU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS

PARIS

DUNOD

92, RUE BONAPARTE (VI)

1953

Tous droits réservés.
Copyright 1953 by DUNOD.
Imprimé en France.

PRÉFACE

Il est devenu banal de répéter que les cataclysmes mondiaux entraînent toujours — pour quelque peu compenser les ruines qu'ils occasionnent — d'indiscutables progrès scientifiques et chimiques. La chose est particulièrement frappante dans le domaine de la chimie appliquée : les guerres de la révolution et de l'empire ont amené la création de l'industrie sucrière européenne, et aussi la fabrication de la soude par le procédé Leblanc, qui devait à son tour provoquer la fondation au XIXe siècle de ce que l'on a appelé la grande industrie chimique. La première guerre mondiale a provoqué la réalisation de la synthèse de l'ammoniac et des divers produits azotés à partir de l'azote de l'air. Si la seconde guerre mondiale n'a pas entraîné de transformations profondes dans l'industrie minérale, elle a été marquée en revanche par le prodigieux développement des industries de synthèse organique : carburants et huiles de graissage, caoutchouc artificiel, plastiques, textiles artificiels, etc.

Cette transformation de l'industrie organique par rapport à ce qu'elle était au XIXe siècle se manifeste tout d'abord, si l'on peut dire, quantitativement : la fabrication des parfums artificiels ou des médicaments de synthèse comporte en effet des fabrications de haute qualité, mais de faible tonnage. La situation était différente sans doute pour les matières colorantes : cependant en 1939 la production mondiale des colorants synthétiques ne dépassait guère 150 000 t alors qu'en 1949 pour les plastiques artificiels elle atteignait 400 000 t. Pour le caoutchouc de synthèse, la production américaine était en 1945 de 1 million de tonnes, chiffre voisin de la production de caoutchouc naturel avant guerre. En 1938, les Allemands fabriquaient environ 1 million de tonnes de carburant de synthèse. Ils avaient prévu pour la fin de la guerre un chiffre de 5 à 6 millions de tonnes qu'ils n'ont jamais atteint en raison des bombardements alliés, mais qui a été largement dépassé par les Américains.

Cette évolution n'a été possible que grâce aux découvertes de savants parmi lesquels on doit citer avant tous BERTHELOT, et, pour ne parler que des morts, de WURTZ, de KÉKULÉ, de FRIEDEL, et plus près de nous,

SABATTIER et SENDERENS. Mais on l'a dit bien souvent, il reste beaucoup à faire pour transposer dans le domaine industriel une découverte de laboratoire. Des problèmes se posent, qui ne ressortent pas uniquement de la chimie pure.

Ce sont d'abord, comme dans toutes les industries lourdes, des questions de construction, de manutention et de transport. Mais ici ces problèmes se compliquent du fait de la nature des matières mises en œuvre, et il convient d'insister à ce sujet sur les services rendus par les études récentes sur la corrosion. On ne peut négliger non plus l'importance des développements de la physique appliquée en ce qui concerne l'utilisation des calories et plus généralement ce que l'on pourrait appeler le rendement énergétique d'une fabrication.

Enfin, l'utilisation des températures élevées et des hautes pressions pose, en ce qui concerne soit l'installation soit l'exploitation des usines chimiques modernes, des problèmes différents de ceux que l'on rencontre dans d'autres industries.

Pour la solution de ces problèmes, il faut des hommes documentés dans des domaines complexes et variés. Ceci explique l'utilité ou plutôt la nécessité d'ouvrages tels que celui que M. Vandange met aujourd'hui à disposition des Ingénieurs. Son expérience le qualifiait particulièrement pour traiter des questions et fournir une documentation qu'il était jusqu'ici difficile de trouver dans la littérature technique, en France tout au moins.

René DUBRISAY,
Professeur honoraire à l'École Polytechnique
et au Conservatoire des Arts et Métiers.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

PRÉFACE v

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

1° Principe d'économie 2
2° Principe d'évolution 3
3° Principe de simplicité : Les principes et l'expérience. — Passage du laboratoire à l'usine ..... 3 et 4

LIVRE I

PARTIE DESCRIPTIVE

CHAPITRE II

Les matériaux de l'industrie chimique.

A. — BATIMENTS 10
B. — MATÉRIAUX 11
1° *Métaux* : Fer. — Fonte. — Acier. — Fontes spéciales. — Cuivre. — Zinc. — Étain. — Plomb. — Aluminium. — Métaux précieux. — Aciers inoxydables. — Métaux frittés ..... 11 à 16
2° *Composés chimiques simples* : Carbures d'hydrogène. — Carbone. — Silice 16
3° *Corps complexes naturels* : Bois. — Volvic. — Amiante. — Caoutchouc 17
4° *Corps complexes artificiels* : Brique. — Grès. — Porcelaine. — Ciment armé. — Matières plastiques ..... 18 à 20
5° *Peintures. Enduits et mortiers* : Peintures. — Enduits. — Calorifuges. — Joints. — Mortiers ..... 20 et 21

CHAPITRE III

Les tendances de l'industrie chimique contemporaine.

A. — INDUSTRIE MINÉRALE 22
B. — INDUSTRIE ORGANIQUE :
Les matières premières de l'industrie chimique organique. — Les produits commerciaux organiques. — Les produits intermédiaires. — Textiles. — Caoutchouc. — Plastiques ..... 23 à 28
C. — LES OPÉRATIONS DE LA CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE :
Sulfonation. — Fusion alcaline. — Hydratation. — Nitration. — Saponification. Estérification. — Oxydation. — Isomérisation. — Polymérisation. — Les tendances de la chimie organique industrielle ..... 29 à 43

Chapitre IV

Classification du matériel. Matériel pour les corps solides seuls.

A. — Traitement préparatoire des corps solides :
Le broyage. — Broyage des échantillons. — Broyage industriel. — Broyeurs primitifs. — Broyeurs modernes ..... 46 à 51
B. — Séparation :
Le tamisage. — Séparation par le vent. — Séparation électrique.. 60 à 68
C. — Lavage et flottation 70
D. — Organes de transport et de distribution des corps solides :
Transporteurs semi-continus et continus..... 76
Transport pneumatique des solides 84
Transport de colis — Descenseurs 87
E. — Défourneurs, décaveuses, excavateurs 89

Chapitre V

Matériel pour la phase liquide.

A. — Organes de stockage 93
B. — Organes de transvasement 95
C. — Organes de manutention 96
D. — Robinetterie et tuyauteries 101
E. — Organes de réaction, chauffage, agitation 104
F. — Organes de séparation et de purification 112

Chapitre VI

Matériel pour phase solide et liquide en présence l'une de l'autre.

A. — Organes de mise en contact :
Mélangeurs. — Tours. — Malaxeurs. — Mélangeurs-malaxeurs. — Préparation et traitement des pâtes. — Remarque sur le chauffage et le refroidissement ..... 115 à 124
B. — Organes de séparation :
Décanteur. — Cristallisoirs. — Filtres. — Essoreuses. — Filtres modernes. — Échangeurs d'ions. — Séchoirs. ..... 125 à 142

Chapitre VII

Matériel pour phases gazeuses et liquides en présence l'une de l'autre.

A. — Sources de gaz 149
B. — Transport des gaz :
Faibles distances. — Mise en charge. — Surpresseurs. — Compresseurs. — Conduites. — Cas des vapeurs ..... 151 à 157
C. — Mise en contact 161
D. — Appareils de distillation :
Distillation. — Rectification. — Concentration ..... 162 à 170
E. — Séparation des liquides et des gaz. Récupération des solvants.. 170

Chapitre VIII

Matériel pour les phases solide et gazeuse en présence l'une de l'autre.

A. — Organes de réaction :
Action réciproque gaz et solides 176
Dégagement d'un gaz hors d'une phase solide 177
Action d'un gaz sur un solide 180
Fours de grillage 181
Fours mécaniques 183
Fours électriques 187
B. — Organes de séparation :
Le solide, résultat secondaire 192
Le solide, produit principal 195

Chapitre IX

Phase gazeuse seule.

A. — Électrolyse 197
B. — Épuration des masses gazeuses 200
C. — Préparation des mélanges gaz-vapeurs 201
D. — Organes de réaction par catalyseur gazeux. — Chambres de plomb 204
E. — Organes de réaction par catalyseur solide :
Dispositions générales. — Divers types de masses catalytiques. — Vie des catalyseurs. — Appareillage des procédés Claude et Haber. — Appareillage pour l'essence synthétique. — Tours avec catalyseur en mouvement. — Appareillage pour le procédé de contact de l'acide sulfurique. — Autres catalyses ..... 209 à 216
F. — Synthèses par les hautes températures :
Captation de l'azote (procédé norvégien). — Cracking. — Acétylène à l'arc ..... 217 et 218
G. — Convertisseurs de catalyse en organique :
Catalyseurs spéciaux. Fluid catalyst ..... 219 et 220
H. — Séparation des mélanges gazeux :
Liquéfaction. — Réaction chimique. — Divers ..... 221 à 223

Chapitre X

Description d'ensemble et de fabrications modernes.

I. — Industrie minérale 225
II. — Industrie organique :
Winkler. — Koppers. — Lurgi. — Thyssen. — Galocsy. — Leuna. 232 à 234
III. — Industrie organique. Techniques particulières ;
Sulfonation. — Fabrication du méthanol. — Fabrication des glycols. — Nitration. — Oxydation. — Obtention du phénol par chloration et hydrolyse. — Obtention d'acétaldéhyde. — Réactions diverses au départ d'ammoniaque. — Réduction. — Réactions catalytiques. — Polymérisation. — Halogénation. — Réactions diverses. — Usines pilotes 235 à 297

CHAPITRE XI

Construction des usines chimiques.

A. — CHOIX DE L'EMPLACEMENT GÉOGRAPHIQUE 298
B. — CHOIX DE LA SITUATION 300
C. — TRAVAUX PRÉPARATOIRES :
Eaux résiduaires. — Fondations. — Voies de communication... 301 et 302
D. — CONSTRUCTION DES BÂTIMENTS 303
E. — REMARQUES PARTICULIÈRES :
1° Béton armé. — 2° Construction métallique. — 3° Maçonneries diverses 303 à 305

CHAPITRE XII

Appareils de mesure.

A. — CONTRÔLE INDUSTRIEL 306
B. — MESURE DES GRANDEURS PHYSIQUES 308
C. — ANALYSEURS MÉCANIQUES 313
D. — RÉGULATEURS 314

LIVRE II

PARTIE THÉORIQUE

INTRODUCTION 318

CHAPITRE XIII

Problèmes sur le broyage.

1° Rappel de la théorie du broyage 319
2° Considération de probabilité 321
3° Mode d'emploi des tableaux 323
4° Introduction d'une donnée expérimentale 323
5° Détermination des coefficients de proportionalité 324
6° Marche en parallèle ou en série 325
7° Constantes de broyage 328

CHAPITRE XIV

Théorie des agitateurs.

CHAPITRE XV

Théories relatives à la filtration.

CHAPITRE XVI

Séchoirs.

A. — CALCUL D'UN SÉCHOIR 341
B. — DIMENSIONS DES SÉCHOIRS 342
C. — PROCÉDÉS PHYSIQUES SPÉCIAUX DE SÉCHAGE 345

CHAPITRE XVII

Problèmes pratiques posés par la catalyse hétérogène.

A. — DIMENSION DES APPAREILS 346
B. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CATALYSE DE SO_2 351
C. — REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES THÉORIES DE LA CATALYSE 354
D. — INFLUENCE DES CATALYSEURS SUR L'ORDRE DES RÉACTIONS 356
E. — CATALYSE ET CHALEUR DE RÉACTION 357

CHAPITRE XVIII

Considérations théoriques sur les chambres de plomb.

CHAPITRE XIX

Principales données théoriques sur la distillation.

CHAPITRE XX

La cristallisation.

CHAPITRE XXI

Quelques indications sur les essoreuses.

CHAPITRE XXII

Aperçu sur l'industrie atomique.

A. — MACHINES DE PRÉPARATION 380
B. — OPÉRATIONS CHIMIQUES 381
C. — MACHINES PRODUCTRICES DE PUISSANCE 381

BIBLIOGRAPHIE 383

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Il n'est pas inutile, avant d'examiner en détail le matériel de l'industrie chimique, de poser quelques principes généraux, destinés à servir de guides dans cette étude.

Tout d'abord, surtout pour les étudiants (1) qui se préparent à aborder l'industrie après de consciencieuses études théoriques, quelques mots sur le milieu industriel, son esprit, ses nécessités, ses tendances.

On parle peu, dans les écoles, des dépenses engagées lors des divers travaux d'études et notamment du prix de revient des matériels utilisés ; tout au plus fait-on à ce sujet quelques recommandations spéciales pour l'emploi des réactifs ou d'appareils particulièrement précieux. Dans l'industrie au contraire tout est dominé par la préoccupation « Argent ». Un homme d'affaires illustre, le baron Empain, avait coutume de dire à ses ingénieurs, après les exposés techniques les plus brillants : « Tout cela est bel et bon, mais moi je suis cupide. Combien cela me rapportera-t-il? »

Au surplus le mot, volontairement humoristique, recouvrait la préoccupation primordiale qui s'impose à toute affaire industrielle, le prix de revient, expression du dilemme : « S'enrichir ou disparaître. » Et, en somme, ces notions un peu terre à terre ne sont-elles pas simplement un des aspects de la tendance générale des civilisations humaines : procurer davantage de jouissances au prix de moins d'efforts?

Cette idée d'efforts conduit tout naturellement à l'examen du milieu social où gravite l'industrie. Rien ne s'y fait sans le concours d'un personnel ouvrier dont les étudiants connaissent mal les mérites et les tares.

(1) Le présent ouvrage est la mise au point d'une série de conférences faites annuellement sur ce sujet depuis 1922 à l'Institut Chimique de Rouen, sur l'amicale insistance de M. Abel Caille, directeur de cet établissement, convaincu de l'utilité de ce travail.

Pour le sujet que nous traitons ici, ces dernières importent plus que les premiers, bien que ceux-ci ne soient pas négligeables. Nous retiendrons seulement le désir d'éviter des efforts inutiles, surtout dans le domaine intellectuel. Cette situation est particulièrement sensible dans l'industrie chimique, souvent assez malpropre, et ne disposant pas toujours, par suite, d'un personnel d'élite : ne demandons pas l'impossible à nos ouvriers.

A un autre point de vue, il est sans doute inutile d'insister sur la tendance à la concentration, tant verticale qu'horizontale, de l'industrie moderne ; les sociologues n'ont que trop écrit sur cette question. Mais — et c'est un fait à ne pas oublier — les usines se font de plus en plus grandes.

Cette évolution vers des unités toujours plus importantes est à rapprocher de celle qui pousse vers la marche continue, si avantageuse dans notre métier, où il est toujours plus commode de laisser continuer une réaction sans pertes de produits ou de matières premières que de l'arrêter pour la réamorcer ensuite.

Ainsi donne-t-on la préférence aux procédés de fabrication continus, qui facilitent en outre la chaîne des manutentions, depuis l'amenée des matières premières jusqu'à l'évacuation des produits finis.

Notons enfin que, l'industrie chimique étant encore relativement récente, la plupart des outils qu'elle emploie sont loin d'avoir subi l'épreuve du temps au même degré que ceux de la mécanique par exemple.

De ces diverses considérations résultent les principes suivants, relatifs au matériel.

1° Principe d'économie.

Entre deux engins inégalement perfectionnés, le choix se fera en comparant l'économie annuelle de main-d'œuvre, de force motrice, etc., au supplément d'amortissement résultant de la différence de prix entre les deux machines (en gros, le dixième de cette différence). Il sera tenu compte aussi de ce que la machine la plus coûteuse peut parer à certains aléas, notamment aux difficultés de recrutement du personnel ouvrier.

Entre deux matières pouvant servir à fabriquer un même outil, on mettra de même en balance le supplément du prix d'achat et l'économie due à une plus longue durée ou à une réduction des dépenses d'entretien ; si la prolongation de durée est faible, la matière la moins coûteuse sera choisie.

Pour des dispositifs ne devant être utilisés que rarement, on ne recherchera pas d'appareils coûteux et perfectionnés.

En revanche, même à prix supérieur, on donnera la préférence à une machine continue qui pourra être amortie sur 8 000 h environ par an au lieu de 2 500 (sous réserve bien entendu qu'elle soit utilisée au maximum de ses possibilités).

2° Principe d'évolution.

En général, au cours des années, on a été conduit à envisager des engins de plus en plus puissants. L'industrie qui, à ses débuts, imitait le laboratoire, a tourné le dos à cette tendance ; elle ne juxtapose plus de petites unités, elle en demande de puissantes.

Mais ces grosses machines sont de plus en plus difficiles à essayer à l'avance. Comme d'autre part, en France, les constructeurs n'en établissent que rarement, les usagers sont condamnés à effectuer eux-mêmes la mise au point de celles qu'ils ont achetées, inconvénient grave, on le conçoit.

Il ne faut jamais désespérer d'une machine qui fonctionne médiocrement, mais s'acharner à la perfectionner ; l'auteur a vu plusieurs fois des industriels mettre à la ferraille des engins que des concurrents plus persévérants ont réussi par la suite à mettre au point et à utiliser dans d'excellentes conditions, tandis que les premiers conservaient leurs vieux procédés.

Les méthodes de calcul, dont on trouvera quelques exemples dans la deuxième partie, aideront les ingénieurs-chimistes dans cette tâche.

3° Principe de simplicité.

Il ne faut mettre aux mains des ouvriers que des machines d'un fonctionnement assez simple pour qu'ils comprennent bien ce qu'ils ont à faire.

Ajoutons que les lois de la chimie s'imposent évidemment au matériel de cette industrie, en particulier la *loi d'action de masse* (1). Dans un très grand nombre de cas, les conditions des réactions ne dépendant que des proportions et non des quantités absolues en présence, il semble loisible de choisir un appareillage pour telle masse totale qu'il nous plaît de fixer ; mais il faut tenir compte des conditions physiques accessoires, et souvent capitales, qui coexistent et qui, elles, sont de nature superficielle, les dégagements ou absorptions de chaleur par exemple. Alors interviennent des sujétions géométriques, les surfaces n'étant pas, en général, proportionnelles aux volumes et aux masses. Dans certains cas, une réaction peut ne pas s'amorcer dans un appareil trop petit ; dans d'autres, elle s'emballera si le récipient est trop grand.

On voit que, même dans les cas les plus favorables, il ne faut pas, sans précautions, conclure du petit au grand par un simple calcul de proportionnalité.

(1) L'expression « loi d'action de masse » est un peu vague et on confond souvent sous ce terme, outre la loi de GULDBERG et WAAGE qui en est le véritable énoncé, diverses autres notions. Se reporter aux traités de Chimie théorique.

En fait, l'ingéniosité des inventeurs permet toujours de résoudre ces antinomies.

Les *phénomènes de corrosion* possible jouent aussi un grand rôle, quoiqu'on soit plutôt porté à exagérer leur influence, comme il a été dit plus haut ; le calcul de l'amortissement conduit assez souvent à les rejeter au second plan.

Toutefois, on ne peut pas négliger complètement ces phénomènes, d'abord dans le cas où l'usure serait par trop rapide, et ensuite à cause des impuretés qu'ils introduisent, surtout si leur présence diminue rapidement la valeur commerciale du produit.

Les principes et l'expérience. — Il ne sied pas d'être exagérément systématique et de faire prévaloir les principes sur l'expérience ; depuis des siècles, la scholastique a fait faillite, et la ressusciter dans le monde moderne serait vraiment une tentative outrecuidante.

Mais, pour autant que les principes sont de l'expérience condensée, il convient, sinon de leur donner la priorité, tout au moins de les envisager comme d'utiles garde-fous. Lorsqu'une expérience semble les contredire, il faut l'accueillir avec une certaine défiance et s'assurer, par tel procédé de vérification adéquat, que, à sa base ou au cours de son exécution, il n'y a pas quelque erreur fondamentale. C'est seulement après une critique sévère que pourra être affirmée une conclusion contredisant les principes.

Peut-être eût-il été préférable de laisser ces notions se dégager de l'exposé des faits : il a semblé utile cependant de les mettre en évidence dès le début, quitte à souligner, dans les chapitres suivants, combien elles ressortent de l'évolution des choses elles-mêmes. Pour les étudiants qui abordent pour la première fois ce genre de questions, cette méthode nous paraît en tous cas plus frappante.

A leur adresse aussi, il convient de rappeler comment il est prudent de se conduire pour la mise au point d'un procédé nouveau.

Passage du laboratoire à l'usine. — C'est le plus souvent d'une étude de laboratoire que surgit l'idée nouvelle et, si elle a été suggérée par la pratique, c'est encore au laboratoire qu'il convient de la vérifier.

Mais avant de la renvoyer à l'atelier, divers stades sont nécessaires. Depuis longtemps, des essais à l'échelle semi-industrielle ont été reconnus indispensables : ces essais sont conduits avec des matières commerciales, et non avec des produits de laboratoire, dans des appareils ressemblant à ceux de l'usine, et par suite dans des conditions se rapprochant du but final au point de vue des phénomènes superficiels, thermiques ou autres.

Beaucoup d'innovations envisagées n'ont pas résisté à cette épreuve ; mais, même après sa réussite, la réalisation définitive a parfois entraîné des déboires considérables et une mise au point pénible. Aussi est-il

maintenant d'usage courant de passer d'abord par un atelier ou une usine-pilote, équipée avec des machines d'un modèle aussi réduit que possible, d'un type industriel cependant, servies par les ouvriers mêmes qu'on utilisera ultérieurement, mais surveillées d'une façon particulièrement étroite.

C'est en Amérique surtout qu'il a d'abord été procédé ainsi ; les usines projetées y sont toujours assez importantes pour justifier la grosse dépense que comporte une installation pilote. Mais le succès de la méthode a été tel que les Européens l'ont à leur tour adoptée, persuadés que les économies de mise au point obtenues par ce moyen valent bien un tel effort.

Ajoutons, en hommage à nos collaborateurs les plus humbles, que le concours des ouvriers n'est pas toujours inutile, et que parfois ce sont eux qui ont suggéré aux chimistes et aux ingénieurs les remèdes à des difficultés imprévues. Si l'habitude du travail de l'esprit contribue à aiguiser l'intelligence, il n'est pas prouvé qu'il augmente sensiblement les facultés d'observation ; et les gens les moins instruits font souvent des remarques intéressantes qui ont échappé à des chercheurs paraissant bien plus qualifiés.

Des variations de teinte de certains liquides, des apparitions de mousses peu abondantes, ont été signalées par des ouvriers comme étant en rapport avec la marche plus ou moins bonne d'une réaction ; et c'est seulement plus tard qu'on s'est avisé d'en découvrir l'explication scientifique.

LIVRE I

PARTIE DESCRIPTIVE

CHAPITRE II

LES MATÉRIAUX DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Dans le premier chapitre, nous avons exposé quelques principes généraux relatifs au matériel de l'industrie chimique.

Rappelons brièvement les quatre principes que nous avons cru devoir mettre en évidence.

Le principe de l'action de masse, tiré de la chimie physique, et celui de simplicité, qui exige le rejet de tout dispositif trop compliqué, ont peu de rapport avec la question présente.

En revanche le principe d'économie et, à un moindre degré, celui d'évolution qui conduit l'industrie à constituer des unités de plus en plus fortes, joueront un rôle considérable quant au choix des matériaux à employer dans chaque cas particulier. Comment distinguer en effet les matériaux au point de vue de la construction des machines chimiques ? Comment les choisit-on, comment les met-on en œuvre ? Nous allons voïr que c'est le principe d'économie qui sera notre guide constant.

A remarquer tout d'abord que, dans cet ordre d'idées, les caractères des divers matériaux peuvent se répartir en deux grandes classes : les caractères mécaniques et les caractères chimiques.

Comme dans tout dispositif de n'importe quelle industrie, les matériaux ont d'abord à résister à des efforts purement mécaniques que l'on ne peut négliger.

D'autre part, pour répondre au problème chimique, on sera conduit à tenir compte de leurs propriétés, en ce qui concerne l'inaltérabilité, la porosité, l'étanchéité, etc. : c'est cet ensemble que nous grouperons sous le nom de caractères chimiques.

Évidemment, dans le choix des matériaux que l'industrie moderne met à notre disposition, ces diverses qualités seront très différemment réparties ; il se trouvera rarement que des propriétés chimiques parfaites pour un certain produit s'allient à des qualités mécaniques optima.

Comme toujours, il faudra se contenter d'une solution imparfaite, en mettant en balance les avantages et les inconvénients.

En définitive, la commune mesure de ces qualités variées, l'opération qui permettra de les juger comparativement, ce sera la comparaison du coût du dispositif avec les résultats à en attendre.

Il pourra même arriver que la solution soit différente, dans des cas paraissant identiques ; il suffira par exemple d'une variation dans l'intensité d'une même fabrication pour entraîner des différences dans les conditions d'amortissement.

D'autre part, les propriétés chimiques d'un matériau quelconque n'ont pas un caractère absolu. Elles varient suivant les corps en présence desquels il sera mis : tel, résistant aux acides, sera attaqué par les bases (vernis, ciments) ; certains sels corrodent ; des matériaux inattaqués par deux ou trois corps séparés seront détruits par leur mélange. Nous nous contenterons d'esquisser ce problème, dont l'étude approfondie finirait par constituer un véritable cours de chimie et dont on peut trouver éparses par ailleurs les diverses solutions.

Remarquons seulement qu'il en est un peu de même pour les propriétés mécaniques, tel matériau étant plus indiqué pour travailler à la compression et tel autre à la traction.

En fin de compte, tout examen de ce genre doit être ramené à une évaluation en argent.

A. — BATIMENTS

Quoique l'étude des bâtiments dans l'industrie chimique soit du domaine de l'architecte, il pourra arriver soit que le chimiste ait à donner son avis malgré son incompétence en la matière, soit que, surmontant les appréhensions exagérées du constructeur, il prenne sur lui d'intervenir. Longtemps en effet, par crainte de corrosion, on n'a construit, pour l'industrie chimique, que des bâtiments en bois, robustes mais exigus, souvent sombres et peu aérés, et d'un entretien difficile. On s'imaginait que les constructions métalliques n'auraient qu'une durée éphémère, et par suite on s'interdisait ces halls dégagés de poteaux, vastes, aérés, bien éclairés, qui avaient transformé l'aspect des autres bâtiments industriels.

S'il existe encore des architectes timorés pour suivre ces errements, il ne faut pas hésiter à les détromper. Une bâtisse mal conçue exercera toujours une influence fâcheuse sur ceux qui sont appelés à y vivre.

Une question subsidiaire, mais importante, est celle de l'éclairage. Il fut un temps où, sous prétexte d'altérabilité du verre, on n'en voulait nulle part. Résultat : bâtiments obscurs, d'où malpropreté provenant en partie du manque de soin des ouvriers. L'expérience a montré que, en changeant les vitres tous les trois ou quatre ans, on pouvait bénéficier de ce confort majeur que procure la lumière ; et, à la réflexion, cette dépense supplémentaire est largement compensée par la disparition des gaspillages dus à un mauvais éclairage.

Il faut donc, dans l'industrie chimique, des bâtiments aussi vastes et aussi bien aérés que ceux de n'importe quelle autre. Le travail des cadres et celui du personnel y gagneront en rendement et en rapidité ;

en outre, on pourra exiger que l'installation soit toujours propre, condition première d'un bon entretien et par suite de durée.

Un chapitre ultérieur sera consacré à détailler ce bref rappel, qu'il convenait toutefois d'esquisser avant d'entrer dans l'examen des matériaux.

B. — MATÉRIAUX PROPREMENT DITS

Pour introduire un peu d'ordre dans cet exposé, nous diviserons les matériaux en cinq catégories : 1° métaux ; 2° composés chimiques ; 3° corps complexes naturels ; 4° corps complexes artificiels ; 5° peintures, enduits, mortiers.

1° Métaux.

Caractères généraux. — Résistance mécanique élevée à la traction (sauf plomb et étain) ; résistance très appréciable à la compression ; possibilité d'emploi sous des efforts mécaniques élevés de flexion, de torsion et de choc, et par suite très grande aptitude à la réalisation des organes mobiles de machines. Non poreux.

TABLEAU I

Caractéristiques principales des métaux et matériaux divers.

	Limite élastique (kg/mm²)	Limite à la rupture (kg/mm²)	Charge de sécurité (kg/mm²)	Coeff. élastique (kg/mm²)	Coeff. de dilatation	Conductibilité thermique (Kcal/m/h/°C)
Cuivre	6	21	3	11 000	0,017	320
Aluminium		25	4	6 700	0,023	
Plomb	0,44	1,35	0,2	500	0,029	30
Bronzes		12-20	2-3	3 500		
Fers et aciers	20-30	30 à 50	10-12	20 000-22 000		
Acier moulé	32	56	10-12	20 000-22 000	0,011	50
Fonte (grise)	6-25-30	12-70	3	10 000	0,011	
Bois :						
Chêne, travail sens parallèle aux fibres	2,3	10 (6)	1 (0,6)	1 000		
— sens perpendiculaire		1,2		160		
Pitchpin		14 (7)	14(0,7)			0,15
Sapin	2	7	0,7	1 000		
Briques		0,15 (0,5-1,2)		0,5 (de 500 à 1 000) 0,7 (à 1 000)	0,69	1,4 d'après Wologdine
Laves		0,40 (5)		1 200		
Verres					0,006-0,009	0,70
Grès	0,5				6,10	0,60-1,8
Ciment armé		1,5				
Silice fondue		1,25 (25)			0,5 (10)	10

Tous ces chiffres s'entendent pour la traction. Ceux relatifs à la compression sont souvent les mêmes ; quand ils diffèrent des chiffres relatifs à la traction, ils sont indiqués entre parenthèses. Pour les cisaillements, prendre 4/5 du plus faible des deux chiffres précédents ; dans le cas de corps fibreux, et parallèlement aux fibres, multiplier le chiffre indiqué par 2/3 pour le fer (1), 1/8 pour le chêne et le pitchpin, 1/13 pour le sapin.

Les métaux sont en général très sensibles à l'action corrosive, sauf quelques-uns dont le prix est prohibitif. En les étudiant, on comprendra tout de suite la portée du principe d'économie, que l'on pourrait résumer ainsi : il est fâcheux qu'on ne puisse tailler les usines de produits chimiques dans un bloc de platine.

a) **Fer.** — Le plus usuel et le plus courant des métaux ; nombreuses qualités, peu coûteux, facile à travailler ; existe tout préparé sous une infinité de formes.

On distingue :

Les tôles. — En général 1×2 m. Épaisseur de 0,2 à 20 mm (et même au-dessus).

Les profilés. — Ronds, carrés, cornières, U, T et I (ou doubles T) (2).

Coûtant de 20 à 30 F le kilogramme (3). On le trouve encore en billes et lingots pouvant être forgés, à environ 40 F le kilogramme et aussi en tuyaux ; tout cela (sauf grandes quantités) presque toujours disponible immédiatement : catalogues donnant poids, résistances diverses, etc. (voir tableau I).

Malheureusement, il est très attaquable par les acides et aussi par les liqueurs acides. C'est toujours à lui qu'il faut penser d'abord pour les organes mécaniques et, étant donné son prix peu élevé, on peut envisager son emploi même dans les cas où il risque d'être attaqué : bien souvent en effet on aura le temps d'amortir l'engin avant sa mise hors de service. Le fer se soude à la forge ou au chalumeau ou à l'arc électrique ; on peut le limer, le tourner, le polir pour les parties frottantes ; il s'assemble le plus souvent par rivetage ou boulonnage ; il s'emboutit.

Fonte. — Variété de fer importante dont la composition est bien connue. Impossible à forger ou à souder (sauf difficilement au chalumeau oxhydrique) ; travaille très mal à l'extension et à la flexion. Mais a deux grandes qualités : elle se coule, d'où variété presque infinie de formes (pourvu que le moulage soit possible), et est peu sensible à la corrosion. Valeur : 40 F le kilogramme.

Acier. — L'acier doux est ce qu'on entend dans la pratique sous le nom de fer.

(1) Dans le cas où l'effort serait dans le sens du laminage.
(2) Consulter pour leur définition un album de forge.
(3) Valeur 1949, pour ce prix et tous les suivants.

L'acier peut aussi se couler, mais seulement sous grosses épaisseurs parce que peu fluide ; aussi est-il impossible de le river. Il est dit alors acier coulé. Il est cher, 50 à 70 F le kilogramme.

Fontes spéciales. — Très nombreuses. Des additions de tungstène, manganèse et nickel les rendent réfractaires aux acides et aux bases.

Parmi les fontes spéciales, on peut citer celles de la S. P. M. superbasique et superneutral, à base de ferrosilicium qui demandent de grandes précautions de fonderie ; car, si la fonte se contracte toujours au refroidissement, ces fontes spéciales le font plus encore, d'où nécessité d'arrondis et de petites surfaces.

Un autre inconvénient est l'impossibilité complète de les usiner, sauf un vague meulage superficiel ; leur emploi est donc assez limité.

Leur résistance à la corrosion est très supérieure à celle des autres fontes, mais leur prix est au moins 5 fois plus élevé.

La fonte superbasique (qui résiste aux bases) est d'ailleurs moins coûteuse, plus facile à fondre et à travailler.

Les unes et les autres sont supérieures au grès pour la solidité et le coefficient de conductibilité thermique, ce qui permet d'en faire des récipients solides et inattaquables.

La S. P. M. fait aussi une fonte R. A. un peu plus chère que la fonte ordinaire, mais moins sujette à corrosion.

A haute température, le fer perd ses qualités, tandis que la fonte les conserve un peu ; aux très basses températures, elle les conserve moins bien et devient fragile.

b) **Cuivre.** — Le plus usuel des matériaux après le fer, mais beaucoup plus coûteux ; le cuivre vaut, en tôles, jusqu'à 50 F le kilogramme. Il n'existe pas de profilés de cuivre, tout au plus des carrés et des tuyaux.

Sa résistance est moindre que celle du fer ; même la résistance chimique est souvent inférieure. On l'emploie dans les industries alimentaires, distilleries, sucreries. On l'utilise conjointement avec le fer dans les parties tournantes pour éviter les grippages.

Variétés de cuivre. — Bronze, laiton servant à la fabrication des roues de pompes centrifuges, des coussinets, etc...

c) **Zinc, étain.** — Ces métaux ne sont jamais employés seuls.

d) **Plomb.** — Fait exception parmi les métaux : mou, inapte aux emplois mécaniques les plus simples. Très résistant à l'action de l'acide sulfurique aux concentrations moyennes et à nombre d'autres liquides, d'où son emploi fréquent et varié. Très facile à couler, à fondre et à souder (soudure autogène). Existe en lingots, en plaques et en tuyaux. Prix

modéré, 50 F le kilogramme. Sa fusibilité restreint son emploi aux températures moyennes ; à partir de 120°C, il faut le refroidir par un courant d'eau. Mauvais conducteur de la chaleur, désagréable pour les réfrigérants et réchauffeurs. Son grand débouché est l'industrie de l'acide sulfurique. Un peu de cuivre augmente sa résistance à l'attaque. Le bismuth est pernicieux.

Variétés de plomb. — Allié au zinc, le plomb donne le régule, plus dur, employé pour les robinets et dans les paliers. Permet de faire une robinetterie pour l'acide sulfurique, mais grippe facilement à cause de la présence d'impuretés (cristaux de SO_4Zn).

Plomb au tellure : fabriqué par Pennarroya. Alliage à 2 % doué d'une certaine raideur.

e) **Aluminium.** — Recommandé pour l'industrie de NO_3H, et de NH_3 ; mais on ne peut l'employer en présence de la moindre trace de ClH et il faut qu'il soit lui-même très pur (99, 98 %).

f) **Métaux précieux.** — Ces métaux seraient parfaits grâce à leurs qualités mécaniques élevées, leur inaltérabilité et la facilité que l'on a à les travailler (le platine se soude à l'or) ; malheureusement leur prix élevé en limite l'emploi. Or : 1 000 F ; platine : 800 F le gramme. Aussi ne sont-ils guère employés que pour de petits objets : creusets de laboratoire, électrodes, coupelles diverses.

g) **Les aciers inoxydables.** — On savait depuis longtemps que, par addition de petites quantités de métaux à l'acier, on modifiait très profondément ses caractéristiques ; en particulier, on le rendait peu attaquable par les réactifs chimiques. Déjà pendant la guerre 1914-1918, au cours de laquelle l'industrie chimique connut un premier grand essor, on avait utilisé des fontes rendues réfractaires par introduction de chrome et de nickel.

On fabriquait aussi, généralement au creuset et donc en petites quantités, des aciers au vanadium, très durs et peu altérables, mais à peu près impossibles à travailler mécaniquement.

L'emploi du four électrique ayant progressé, on vit apparaître assez vite des aciers au chrome-nickel, la plupart du temps du type 18-8 (premier nombre Cr, deuxième Ni) à structure austénitique et par conséquent susceptibles de forgeage, d'usinage et d'emboutissage.

Il se monta assez rapidement des usines pour en livrer sous forme de tôles, de tubes et de fils. Avec les progrès de la soudure, autogène ou électrique, la clientèle exigea de plus en plus cette possibilité qui permettait les adaptations ou réparations ; la métallurgie parvint à y satisfaire.

En France, les Aciéries de la Marine livrent depuis près de 20 ans, à des prix légèrement supérieurs à ceux des aciers ordinaires, des 18-8 soudables et usinables résistant à la plupart des solutions salines et à certains acides moyennement concentrés.

Mais ce sont surtout les Aciéries d'Ugine et la firme Holtzer qui ont mis à la disposition de la construction chimique des métaux, relativement coûteux mais d'une qualité remarquable, dignes de rivaliser avec ceux produits en Angleterre ou en Allemagne (Krupp). Les cristaux résistaient bien à la corrosion, mais la pâte qui les relie s'attaquait lentement : des traces de titane (de l'ordre de 0,5 %) y remédièrent. Plus tard, on reconnut l'heureuse influence du molybdène, d'abord seul, puis légèrement additionné de cuivre.

Ainsi est constitué le NSMC d'Ugine qui comporte en moyenne :

C : 0,1 Ni : 18 Cr : 18 Mo : 2,5 Cu : 0,7 Ti : 0,4.

Il résiste : à l'acide sulfurique froid au-dessous de 7° Bé ou au-dessus de 56 et au même acide chaud, mais dilué ; à l'acide chlorhydrique dilué et froid ; à tous acides nitriques et sulfonitriques ; à l'acide acétique concentré et chaud ; à l'acide phosphorique froid ou tiède. Il peut aussi très bien supporter de hautes températures (fours divers) : en atmosphère oxydante, 850°C ; sulfureuse, environ 750°C.

Holtzer fournit un Uranus analogue, allant même à des températures de 50°C plus élevées.

Les Sirius de la même firme et les NS24 et 30 d'Ugine ne contenant que C, Cr et Ni (mais de l'ordre de 25-20) atteignent 1 100 et 1 200°C.

Il existe aussi des types résistant à l'ammoniaque et aux autres alcalis. (Les sels ammoniacaux, tant qu'ils sont légèrement acides, relèvent de qualités différentes.)

Schneider fait aussi des aciers inoxydables, dénommés acier Virgo, surtout le Virgo 14-S.

Ces aciers se soudent électriquement, mais avec des précautions spéciales (atmosphère d'Argon ou d'hydrogène atomique).

Contre l'action de ClH sont particulièrement recommandés : le nickel, le métal dit Monel et les silicones dont il sera parlé plus loin.

h) **Les métaux frittés.** — La métallurgie classique repose sur l'agglomération des particules métalliques par fusion et solidification ; tout au plus effectuait-on de l'agglomération par obtention de phases pâteuses (puddlage).

On est allé plus loin de nos jours, après avoir reconnu qu'une poudre, judicieusement pressée, contractait certaines propriétés d'adhérence.

En fait, il est bon d'y adjoindre une opération thermique, très courte en général (quelques minutes), mais à température très inférieure au

point de fusion : c'est ce qu'on appelle le frittage. On obtient avec le fer des pièces usinables et tournables (coussinets autograisseurs, roues d'engrenage par exemple), des tôles, etc. Les balais de charbon pour moteurs sont ainsi fabriqués.

La première difficulté est de se procurer la matière première à l'état de poudre fine, d'où toute une chimie de réduction d'oxydes métalliques par l'hydrogène.

Le chauffage paraît produire des mouvements internes à la suite desquels certaines particules se rapprochent à distance d'attraction moléculaire, d'autres se décapent, se soudent, etc...

On « fritte » aussi des carbures, reproduisant par mélange avec des poudres de fer des aciers divers ainsi que des oxydes. On verra plus loin que, dans l'industrie atomique, c'est ainsi que l'on fabrique des barres d'oxyde d'uranium.

Il n'est pas exclu qu'on parvienne à « fritter » bien d'autres matières, le procédé ressemblant d'ailleurs beaucoup à certains traitements de plastiques.

2° Composés chimiques simples.

En général cristallisés, les composés chimiques solides ne se prêtent pas à la construction. Ils n'ont aucune propriété mécanique tant qu'ils sont constitués par un ensemble cassant de petits et de gros cristaux ; cependant, on emploie quelques corps amorphes.

a) **Carbures d'hydrogène et dérivés : paraffines, etc.** — Sont à peu près aussi mous que le plomb. Pas de propriétés mécaniques, mais conviennent pour de petites pièces. Faciles à travailler, très peu attaquables. Emploi limité aux températures ordinaires.

b) **Carbone.** — En général graphite aggloméré (électrodes et joints inattaquables, d'une façon plus générale, pièces accessoires).

c) **Silice.** — La silice fondue est un matériau encore assez récent et par suite peu répandu : c'est du quartz naturel très pur fondu au four électrique. Elle est inattaquable par presque tous les acides, mais dissoute par les bases surtout à chaud. HF l'attaque 10 fois moins vite que le verre ; H_3PO_4 seulement au-dessus de 400°C, Cl et ClH pas du tout. Elle est absolument imperméable.

Elle est également infusible et devient seulement visqueuse au four électrique, ce qui en permet alors l'étirage, le moulage, le laminage. Elle se soude à l'autogène et se travaille comme les métaux ; on peut, par exemple, la fileter.

Qualités mécaniques : rupture à la traction, 1,5 ; résistance à la compression, 25 kg/mm² ; coefficient de dilatation, $0{,}5 \times 10^{-3}$ (20 fois

moins que le verre ordinaire et 6 fois moins que le Pyrex, d'où son insensibilité aux écarts de température, même brusques) ; conductibilité thermique élevée (au moins dix fois celle du grès). Elle sert à la fabrication des capsules, tuyaux, creusets, serpentins.

3° Corps complexes naturels.

a) **Bois.** — Doyen des matériaux de construction, le bois pourrait bien devenir un matériau de luxe. Sa résistance à la compression est très élevée ; on l'emploie comme support et non comme tirant. Sa résistance à la traction est passable, d'où bonnes possibilités de flexion. Porosité variable suivant l'essence. Facile à travailler, se scie, se cloue, s'assemble par chevilles, tenons et mortaises, jable. Gonfle à l'humidité ; se déforme à la chaleur et au-dessus de 100°C devient un mauvais matériau.

Classification des essences selon leur porosité et leur dureté. — Pitchpin, chêne, sapin, bois blancs divers. Le premier, très résineux, est cher ; le deuxième est cher également ; le troisième, assez peu coûteux, est facile à trouver : on vend partout des planches de 12, 18, 23 mm, des madriers de 105 ou 80 de large, sur 230 d'épaisseur, des bastings de 80 × 180. Les prix sont de 3 000 à 4 000 F le mètre cube pour le bois blanc, 4 000 à 5 000 pour le sapin, 9 000 à 10 000 pour les essences chères.

Dans l'industrie chimique, on en fait des bacs ronds ou rectangulaires, des palettes d'agitateurs. Il sert aussi d'enveloppe à des organes en plomb ; sa porosité et sa déformation à la chaleur en font dans ce cas, un matériau très imparfait, mais bon marché. Tout le monde sait le travailler.

b) **Volvic.** — Lave volcanique très compacte ayant une forte résistance à la compression, très réfractaire aux principaux agents chimiques et très répandue dans cette industrie, mais moins dans la nature. On cherche à le remplacer par le basalte, mais les qualités en sont différentes. Il ne se clive pas, d'où taille difficile. Périt par la porosité et l'action de l'humidité.

c) **Amiante.** — C'est encore un silicate naturel, éminemment réfractaire à la chaleur et aux agents chimiques autres que HF. Utilisée en fibres pour faire les joints, en poudre et en plaques. Qualités mécaniques à peu près nulles.

d) **Caoutchouc.** — C'est un produit coûteux surtout quand il est pur (para), peu résistant aux agents chimiques, à la chaleur, aux efforts mécaniques, mais si commode en raison de sa flexibilité qu'on en fait

les organes de robinetterie, les joints. Il s'use vite. Il faut citer aussi l'ébonite qui en dérive. On lui substitue de plus en plus des produits de synthèse, sous le nom générique d'élastomères.

4° Corps complexes artificiels.

a) **Briques.** — La brique est une argile cuite à température assez basse, vers 1 000°C. Suivant les qualités de la terre, elle résiste plus ou moins à la vitrification par la chaleur. Des briques dites réfractaires résistent à des températures de 1 200 à 1 400°C et même 1 700°C. On fait aussi des briques magnésiennes. A cause de la silice contenue, les briques ordinaires ont à haute température une réaction acide, tandis que les briques magnésiennes sont basiques.

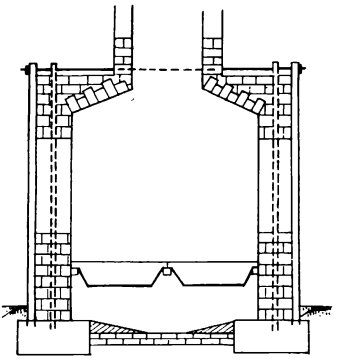


FIG. II-1. — Massif en briques avec armatures.

Ces dernières servent à la construction des foyers, à la garniture intérieure de certaines cuves; la brique ordinaire constitue les massifs extérieurs.

Il existe encore des briques surcuites, grésées, qui résistent aux agents chimiques d'abord parce qu'elles ont moins d'impuretés et aussi parce qu'elles sont moins poreuses.

La brique ordinaire pesant 2,5 kg peut absorber jusqu'à 1,5 kg d'eau, les briques mieux cuites absorbent moins, parfois 0,5 kg et même moins. Les traces de calcaire y contenues ainsi que leur caractère gélif sont cause de leur destruction par les agents chimiques.

La valeur de la brique est faible : de 150 F le mille pour les briques très ordinaires, elle peut atteindre 1 000 à 1 500 F la tonne pour les briques spéciales.

Au point de vue résistance, le tableau montre qu'elles ne peuvent travailler qu'à la compression ; or elles ne travaillent presque jamais à la compression seule, d'où, vu leur valeur minime, le dispositif de briques avec armatures (voir fig. 1).

b) **Grès.** — Le grès est une poterie compacte, sonore, non poreuse quand il est bien fait. Il est verni par projection de NaCl en cours de cuisson ou enduit d'une « couverte » à base de SiO_2, alumine, chaux et potasse. Son coefficient de dilatation est appréciable 6×10^{-6}, d'où sa fragilité aux variations de température (pour le fer 10^{-5}, mais les inconvénients sont moindres à cause de la résistance de ce dernier matériau).

Le coefficient de conductibilité thermique est de :

$$250 \times 10^{-6} \text{ kcal} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$$

analogue à celui de la porcelaine, d'où tensions locales au chauffage. D'autres indiquent 6×10^{-4}. En tous cas, le grès convient peu aux emplois thermiques. Il y a lieu toutefois de remarquer que, dans tout phénomène de transmission à l'air, c'est à la surface de séparation de l'air que se trouve la résistance à la transmission de la chaleur, et ce phénomène est si important qu'un appareil en cuivre n'a pas un rendement aussi supérieur que l'on pourrait le croire par rapport à celui en grès.

Citons les coefficients de transmission pour une vitesse d'air de 3 m/s : pour employer les notations usuelles, $\frac{1}{\alpha}$ (coeff. de transmission à la surface) est le même, $\frac{1}{26}$; $\frac{e}{\lambda}$, pour une même épaisseur de 10 mm, est dans un cas $\frac{10}{32\times10^4}$ et dans l'autre $\frac{10}{25\times10^7}$, c'est-à-dire 1 300 fois plus petit ; néanmoins les coefficients globaux sont sensiblement égaux :

$$\frac{1}{\frac{1}{26}+\frac{1}{32\times10^3}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\frac{1}{26}\times\frac{1}{25\times10^6}}.$$

Mais s'il s'agit de transmission à de l'eau, le phénomène est encore plus marqué, les coefficients étant :

$$\frac{1}{\frac{1}{4\,500}+\frac{1}{32\times10^3}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\frac{1}{4\,500}+\frac{1}{25\times10^6}},$$

c'est-à-dire presque 200 fois plus forts que dans le cas précédent, mais toujours sensiblement égaux entre eux.

La résistance à la traction est de l'ordre de 150 kg/cm², mais surtout la résistance aux chocs est assez faible et ce matériau est fragile.

c) **Porcelaine.** — C'est encore une terre cuite, mais avec une vitrification superficielle qui la rend tout à fait imperméable. Éminemment fragile, elle n'est pas très usitée dans l'industrie. Son coefficient de dilatation est faible et sa conductibilité comparable à celle du verre.

Ses qualités et ses défauts sont du même ordre que ceux du verre et son prix encore plus élevé. On fait d'ailleurs des verres qu'on s'applique à rendre peu fragiles par addition d'alumine et de chaux (verre américain Pyrex), de magnésie et d'acide borique (verre de Bohême Résista).

La porcelaine sert à constituer des calottes et d'autres organes accessoires, mais ceux-ci reviennent très cher.

d) **Ciment armé.** — Tend à se répandre pour la construction des murs. C'est un mode de construction éminemment rationnel, puisque

le béton de ciment, peu coûteux, est utilisé pour sa résistance à la compression et l'acier pour sa résistance à la traction. Malheureusement poreux et très sensible à la fois aux acides et aux bases, il doit être enduit ou revêtu de briques.

e) **Les matières plastiques.** — Les grands progrès réalisés récemment par divers procédés de synthèse sur ces matières, relevant par leur composition et leur origine de la chimie organique, ont mis à la disposition de notre industrie de nouvelles variétés de matériaux inattaquables.

Les résines de polyvinyle et de polyamides donnent des tissus d'une résistance extraordinaire dont il sera fait mention à propos des filtres (Rhovyl, Nylon et Vinyon, par exemple).

Le caoutchouc naturel possède des qualités bien connues, dont le laboratoire faisait grandement usage, mais la chaleur et l'abrasion lui étaient funestes. Les élastomères synthétiques, tels que les Néoprène, Buna permettent des revêtements ayant une résistance à la fois chimique et mécanique.

A partir de la fibre de verre, on fabrique la Verranne (par analogie avec la Fibranne) et la Silione (cf. la Rayonne).

Citons aussi les phénoplastes, aminoplastes, l'ensemble des résines vinyliques et aussi le polythène, susceptibles de constituer vaisselle, flaconnages ou revêtements de containers pour des produits très variés. Les cuves recouvertes ainsi tendent à remplacer les cuves émaillées ou vitrifiées, plus cassantes aux chocs même minimes.

Ces revêtements ont permis le transport en grand de certains produits chimiques (par exemple acide sulfurique ou nitrique) qu'on a pu ainsi exporter à travers le monde en quantités considérables.

Nous verrons que, pendant la deuxième guerre mondiale, les Allemands ont fait grand usage de tuyauteries en plastiques pour le transport des liquides chimiques. Les thermoplastiques y sont presque exclusivement employés bien que trop sensibles à la température qui les déforme. Mais les thermodurcissables (phénoplastes, aminoplastes) conviennent aussi à cette application.

5° Peintures, enduits et mortiers.

On est souvent amené, pour des raisons de résistance mécanique, à utiliser des matériaux très attaquables ; il faut alors les protéger de diverses manières.

a) **Peinture.** — Les plus simples sont en général à base soit de corps plombeux, céruse ou minium, en suspension dans un liquide gras qui s'évapore, soit d'hydrocarbures et de divers goudrons. Éviter ZnO dans l'industrie chimique. En général, il faut accorder la préférence aux goudrons, mais savoir qu'ils coulent dès que la température s'élève à 40-50°C.

Citons aussi des peintures très résistantes à base de caoutchouc chloré ou de collodions d'élastomères ou de plastomères de synthèse (peintures et revêtements vinyliques).

b) **Enduits.** — Les asphaltes et bitumes s'emploient fondus, sur les parties horizontales seulement ; ils ne tiennent guère sur les parois verticales. On peut parfois les remplacer par des couches métalliques Pb, Zn, Sn, mais Zn est peu efficace en général.

Enfin l'émail, corps à base de Pb fondu et cuit, la porcelaine (toujours émaillée). On commence également à émailler les métaux, mais, par suite de leur différence de coefficient de dilatation au refroidissement, il peut se produire d'imperceptibles craquelures. C'est récemment seulement qu'on a obtenu des émaux bien adhérents et sans fissures ; ils présentent tous le gros inconvénient d'être fragiles.

c) **Calorifuges.** — Variétés d'enduits pour éviter les pertes de chaleur. Il faut emprisonner des couches d'air : feutre, amiante, kieselguhr (petits coquillages), sciure de bois, liège, fibres de verre.

Coefficient de conductibilité :

Feutre kcal/m² · h · °C	0,03
Sciure	0,05
Liège	0,14

d) **Joints.** — Servent à raccorder les cuves ou récipients divers aux tuyaux ou ceux-ci entre eux. Ils exigent une matière malléable réfractaire à l'agent chimique, rondelles de cuivre ou de plomb (entre brides de fer pour le serrage), depuis peu aussi Teflon. Si les pièces à raccorder sont en grès ou autres, on se sert de caoutchouc ou de mastic Serbat (mélange goudron et céruse). On se sert également d'amiante avec goudron ou céruse. Le problème est parfois difficile.

e) **Mortiers.** — Soufre et plâtre. Matériau à joint : amiante et silicate, silicate et pierre ponce (gâchés ensemble comme le plâtre dans l'eau). Goudron épaissi avec du brai. Un mortier qui donne de très bons résultats est le suivant :

Sable fin (en volume)	10 parties
Blanc d'Espagne broyé	3 —
Minium de plomb broyé	1 partie

gâchés avec :

Eau bouillante	2 parties
Huile de lin cuite	1 partie

Agiter fortement le tout pour bien émulsionner ; avant application, enduire d'une couche d'huile de lin les matières, sur lesquelles le mortier doit être appliqué afin d'assurer une bonne adhérence.

CHAPITRE III

LES TENDANCES DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE CONTEMPORAINE

Il existe dans notre langue un certain nombre de traités de technologie chimique qui sont excellents ; ils ont malheureusement vieilli et, par la force des choses, ne donnent aucun aperçu d'un très grand nombre de nouveautés de la plus haute importance.

Il est donc nécessaire, avant de développer la présentation du matériel de notre industrie, de procéder à une mise au point sommaire de cette technologie, particulièrement en chimie organique : c'est là, en effet que, au cours des deux guerres mondiales, se sont effectuées les innovations les plus marquantes.

A. — INDUSTRIE MINÉRALE

Toutefois, pour éviter de donner par prétérition une idée fausse de l'état du domaine minéral, il convient de marquer que les mêmes tendances s'y font sentir. Dans les chapitres qui vont suivre, nous serons fréquemment amenés à exposer l'évolution de certains engins, conséquence directe de celles-ci ; d'autre part, les principes généraux rappelés au début de cet ouvrage ne laissent pas ignorer la tendance vers des unités toujours plus puissantes et plus continues.

Ajoutons-y le recyclage et donnons deux exemples empruntés aux industries minérales.

La fabrication du *superphosphate* semblait depuis longtemps parvenue au terme de son évolution. La nécessité de laisser au mélange d'acide et de phosphate le temps de faire sa prise y introduisait bien une discontinuité, mais on y parait par l'emploi de plusieurs caves, grâce auquel tout le reste pouvait être parfaitement continu.

Les établissements Kuhlmann, en France et en Belgique, sont parvenus à supprimer cette faille : du malaxeur continu, problème résolu depuis longtemps, la pâte sort de telle façon qu'elle achève sa prise en poursuivant son chemin.

La fabrication de l'*acide phosphorique* a été, elle aussi, rendue continue, et l'enrichissement des liqueurs par évaporation, est devenu grâce au recyclage, plus facile et plus économique.

Ces deux industries, qui ne semblent pas mettre en jeu des efforts d'ingéniosité chimique bien remarquables, sont pourtant d'une importance primordiale par les tonnages considérables de produits auxquels elles aboutissent dans le monde entier : on voit qu'elles participent, elles aussi, à l'évolution générale.

Plus spectaculaire a été celle des industries de la chimie organique que nous nous proposons de résumer maintenant. Sans oublier que ce livre, rédigé en français pour la zone parlant notre langue dans l'Europe Occidentale, doit surtout traiter du matériel construit dans cette zone, l'exposé technologique qui suit sera orienté un peu différemment.

L'avance prise dans ce domaine, au cours de la dernière guerre, par l'Amérique et l'Allemagne nous obligera à nous reporter surtout à leur documentation ; en outre, alors que chacun continue, dans nos vieux pays, à éviter de dévoiler ses nouveautés, les Américains y voient un thème de publicité ; quant aux Allemands, ils ont été condamnés par les circonstances à ne rien céler de leurs réalisations.

Nous nous bornerons toutefois à ce qui a eu (ou semble avoir eu) une application industrielle.

B. — INDUSTRIE ORGANIQUE

Les matières premières de l'industrie chimique organique.

Reportons-nous à une vingtaine d'années en arrière : il existait déjà une industrie organique importante, mais la sucrerie, la distillerie, la parfumerie, branches considérables de cette industrie, un grand nombre de produits pharmaceutiques, pas mal de colorants, toutes les denrées alimentaires provenaient de sources vivantes, végétales le plus souvent. Cependant les synthèses de laboratoire, dont la plus célèbre reste celle de l'acétylène par Berthelot (et précédemment celle de l'urée, la première à avoir jeté le doute sur la réalité de la « force vitale ») avaient montré que tout corps organique peut être fabriqué en partant de minéraux, mais cette possibilité restait en quelque sorte virtuelle.

L'utilisation des carburants extraits du pétrole, exigeant la séparation de ses constituants, avait mis à la disposition de l'homme quelques matières premières d'origine minérale, et provoqué la récupération des sous-produits de la fabrication du coke métallurgique (et même du coke de gaz) ; la branche « colorants de la houille » en avait tiré un large parti, ainsi que la branche « produits pharmaceutiques ». Un certain nombre de matières plastiques et quelques fibres artificielles avaient également vu le jour.

La volonté d'autarcie des Allemands, puis, au cours de la guerre, l'effort de l'industrie américaine, ont bouleversé cette situation. Le marché est inondé de matières dont on ne connaît plus la source première. Le sucre et l'alcool que nous consommons proviennent le plus souvent des produits de la terre, mais nous n'en sommes plus très sûrs pour la matière sucrée de certains remèdes et bien moins encore pour les lotions alcooliques de la parfumerie, non plus que pour le vinaigre que nous absorbons. L'esprit de bois n'est plus qu'un souvenir, tout l'alcool à brûler est du méthanol, l'acide acétique vient le plus souvent de C_2H_2 par l'acétaldéhyde, et la margarine, au moins en partie, est synthétique.

Dans la distillation des pétroles bruts et dans la récupération des fours à coke, on ne se contente plus aujourd'hui de recueillir ce qui veut bien se séparer, mais on dirige l'opération pour obtenir tel sous-produit éminemment utile et non tel autre qui manque de débouchés.

Si l'essence ne contient pas assez d'octane, on lui ajoute des corps de remplacement ; si elle est détonante, on y introduit des calmants. On sait agir sur la distillation de la houille pour obtenir plus de phénol et moins de benzine ou inversement, ou bien même on traite la houille comme une matière première pour en extraire les hydrocarbures que l'on désire.

A ce titre, les deux grandes matières premières sont maintenant le pétrole et le charbon de terre.

Bien plus, avec la synthèse industrielle des hydrocarbures, le pétrole se ramène lui-même à la houille. La précision avec laquelle peuvent être inventoriés les gîtes minéraux est tellement relative que, pendant longtemps encore, nul ne pourra dire s'il est sage ou non de chercher du pétrole dans le sol ou d'en fabriquer à partir du charbon. Il est vrai que la production d'essence synthétique s'accompagne de sous-produits différents de ceux obtenus lors du traitement des pétroles naturels, ce qui constitue une justification suffisante de cès méthodes industrielles.

Notons tout de suite que, les charbons français se prêtant mal au procédé Bergius (au contraire de certains charbons américains par exemple), nous insisterons plutôt sur les réalisations industrielles découlant du procédé Fischer, c'est-à-dire de l'utilisation de l'oxyde de carbone, du gaz à l'eau, comme point de départ. A l'heure actuelle, où la pénurie d'essence-carburant n'est pas extrême, ce sont les très précieux sous-produits obtenus par ce procédé qui rendront économiquement possible de continuer un tel mode de fabrication de ces carburants.

Les produits commerciaux organiques.

Il n'est pas illogique de continuer notre aperçu par l'examen de ces produits, car c'est bien là la marche de l'industrie, les besoins de l'homme et les matières dont il dispose constituant les deux pôles entre lesquels l'ingéniosité humaine multiplie les trajets, toujours à la recherche des

plus avantageux. A vrai dire les besoins ne sont pas absolument invariables ; on peut même prétendre à en créer de nouveaux ; mais c'est la façon de les satisfaire qui est sujette à changements.

Pour ne pas nous perdre dans des considérations confinant à la philosophie, contentons-nous d'énumérer les produits qui sont de vente et de consommation courante : graisses alimentaires du genre margarine, tissus en fibres synthétiques, détergents et colorants qui sont des accessoires du vêtement, produits pharmaceutiques dont l'importance sous des volumes très faibles est très grande pour la santé, produits pour la défense de l'agriculture qui se rapprochent beaucoup des précédents, plastiques qui interviennent ou interviendront dans le bâtiment, le meuble, les accessoires ménagers ou industriels, peintures, caoutchoucs, explosifs, carburants de synthèse ; voilà une énumération dont le développement pourrait entraîner très loin.

Une simple remarque : les voies permettant de passer des matières premières à ces divers produits sont multiples, mais ne présentent pas entre elles des différences telles qu'on ne puisse assez facilement passer de l'une à l'autre, d'où la souplesse de ces industries qui peuvent, sans trop de modifications, s'adapter aux conditions économiques et infléchir leur production suivant les variations des besoins. Ainsi telles usines d'essence synthétique ont-elles pu, au lendemain de la guerre, partir à la conquête de débouchés différents et s'orienter vers l'obtention, exclusive ou principale, du méthanol. Il en sera cité plus loin des exemples.

Les produits intermédiaires.

Il existe aussi des corps, communs à ces diverses voies, qui, pour plusieurs produits, sont à la fois des points de départ et des points d'aboutis-

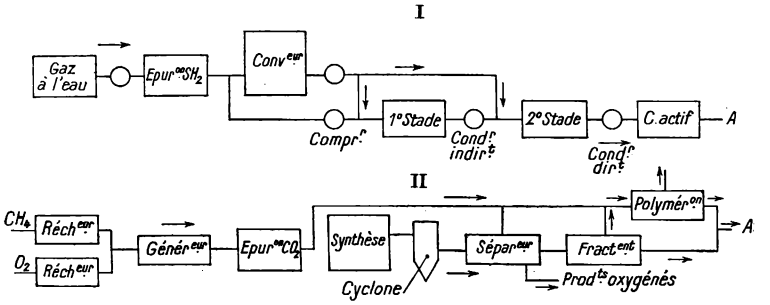


FIG. III-1. — Diagramme Fischer-Tropsch.
(*A* : départ des produits finis sous pression atmosphérique.)

sement à l'intérieur du processus d'ensemble, en partant des matières premières. Ces produits intermédiaires, véritables plaques tournantes de

l'industrie chimique, prennent une importance d'autant plus grande que, par la force des choses, on est amené à les fabriquer en grosses quantités.

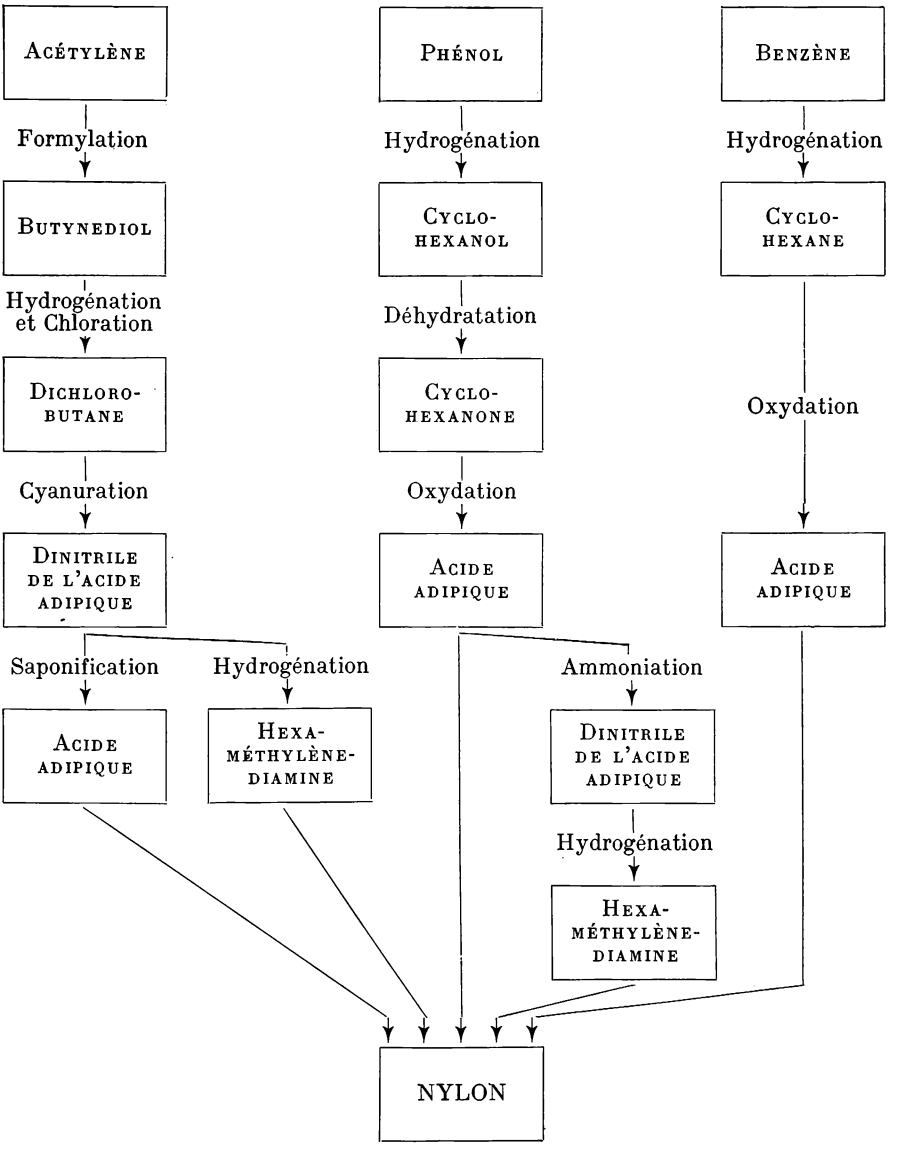


FIG. III-2. — Flow-Sheet Nylon.

Citons ainsi, au premier stade, les principaux hydrocarbures : benzène. méthane, éthylène, acétylène, et en seconde importance les propane, éthane, butane, propylène, butylène.

Un diagramme publié dans l'*Industrie chimique* (BENOIST, nov. 1949) et reproduit page 25 est très frappant (fig. 1).

Dans un second stade, on trouverait le méthanol, la formaldéhyde, l'acétone, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le phénol, l'anhydride phtalique, sans oublier l'alcool et la glycérine qui sont, comme disent les métallurgistes, des semi-finis. Mais, en dehors de ces composés communs à plusieurs fabrications et qui, pour cette raison, possèdent un marché propre et sont produits pour eux-mêmes, il en existe une multitude d'autres, obtenus comme stades intermédiaires dans une chaîne de réactions déterminée ; citons par exemple l'aniline, les acides succinique et adipique, les nitriles, les amines, etc...

Ajoutons que, en dehors des produits ayant un large marché, l'industrie chimique elle-même demande, pour l'exécution de ses opérations, des solvants, des promoteurs, en quantité limitée mais appréciable, de même qu'il est recherché des additifs aux essences, les uns pour augmenter l'indice d'octane, les autres comme anti-détonants ; on concevra alors l'immense variété des corps dont il faudrait, pour être complet, décrire la fabrication.

Quelques exemples sont cependant nécessaires :

1° **Textiles.** — Choisissons parmi eux les quatre produits industriels suivants : P. C. Faden allemand ; Vinyon américain ; Nylon, américain également, mais fabriqué maintenant aussi en Angleterre et en France ; et Rhovyl français.

Le Nylon résulte de la polycondensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine provenant du butylène ou du phénol, suivant le flow-sheet ci-contre (fig. 2). D'autre part, les P. C. Faden, Vinyon et Rhovyl sont obtenus à partir des chlorure et acétate de vinyle ; le flow-sheet, à partir de l'acétylène est ci-contre (fig. 3). Pour le P. C. Faden, le chlorure polymérisé est surchloré ; pour le Vinyon, les deux corps sont copolymérisés ; pour le Rhovyl, le chlorure est polymérisé seul.

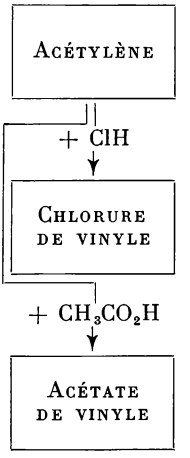


FIG. III-3.
Flow-Sheet Vinyl.

2° **Caoutchoucs.** — Bornons-nous à 3 Bunas et au Néoprène, le premier Buna étant le butadiène polymérisé (eau oxygénée ou peroxyde de benzoyle catalyseurs) ; le second ou Buna S la copolymérisation du même butadiène associé au styrène suivant le flow-sheet à 5 branches ci-après (fig. 4).

Quant au Néoprène, il provient de l'acétylène par dimérisation en vinylacétylène, par fixation de ClH, et polymérisation.

3° **Plastiques.** — On peut en compter 2 familles :

I. Thermodurcissables :
   a) les phénoplastes (Bakélite, etc.) ;
   b) les aminoplastes ;
   c) les glyptals et plus généralement les polyesters ;

II. Thermoplastiques :
   a) les vinyliques (parmi lesquels les polystyréniques) ;
   b) les méthacryliques comme le Plexiglass ;
   c) les polythènes...

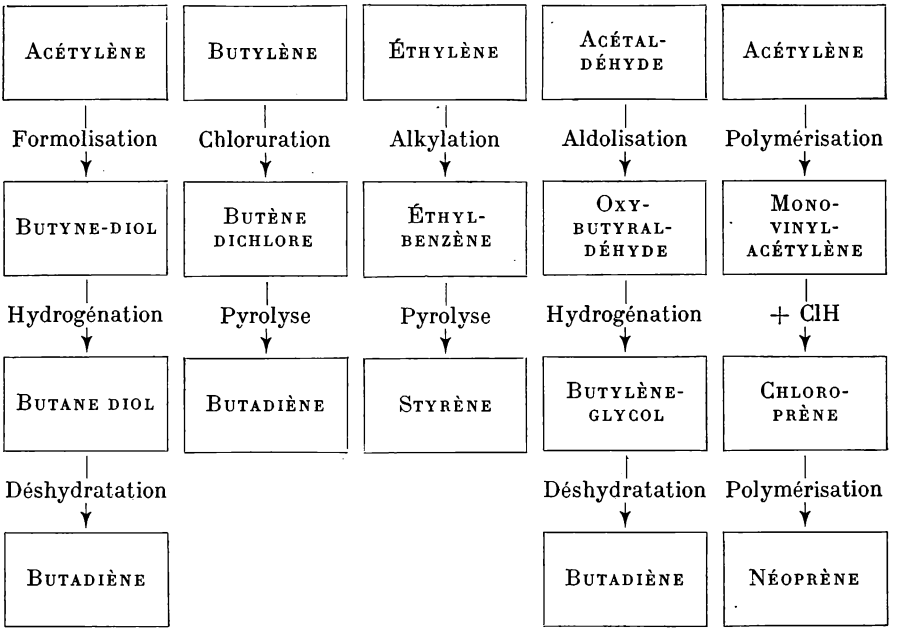


FIG. III-4. — Origines des caoutchoucs synthétiques.

Les deux premières mettent en jeu, avec le formol qui leur est commun, le phénol et l'urée. La troisième peut résulter de la glycérine et de l'anhydride phtalique, mais aussi d'alcools comme le glycol et l'érythrol, et d'acides comme l'acide maléique ou succinique. Voici les flow-sheet de la pentaérythrite et de l'acide succinique. Voici encore, à partir de l'acétaldéhyde, celui de l'acide maléique (fig. 5, 6 et 7).

Pour les chlorures de vinyle, se reporter au paragraphe textiles.

Ces quelques exemples paraissent suffisants pour mettre en lumière le nombre élevé de corps complexes qui sont devenus nécessaires à l'industrie.

Il apparaît ainsi, à un autre point de vue, que les opérations de l'industrie chimique sont de plus en plus variées et qu'il ne suffit plus d'un nombre assez faible de méthodes, judicieusement employées en de mul-

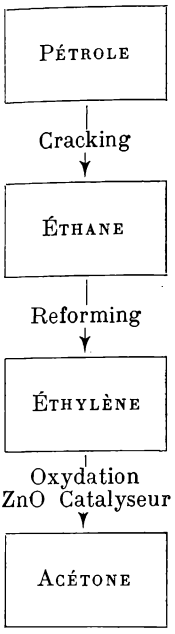


FIG. III-5.
Flow-Sheet Acétone depuis les pétroles.

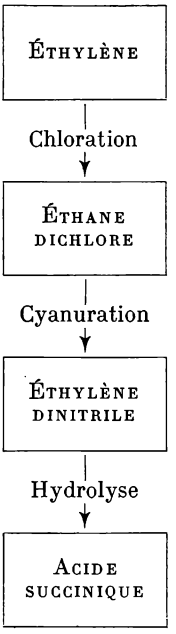


FIG. III-6.
Flow-Sheet Acide succinique depuis l'Éthylène.

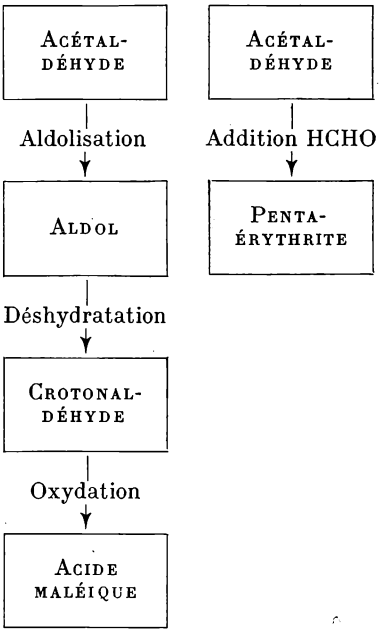


FIG. III-7.
Flow-Sheet Pentaérythrite et Acide maléique.

tiples combinaisons pour réaliser ces productions. Ceci sera évident sur les quelques exemples qui suivent.

C. — LES OPÉRATIONS DE LA CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

Dans son *Précis* (justement apprécié) *des Matières Colorantes*, Wahl citait comme méthodes principales les cinq suivantes :

Sulfonation ; Nitration ;
Fusion alcaline ; Estérification.
Alcoolisation (en fait aujourd'hui : hydratation) ;

A vrai dire, il aurait pu déjà en ajouter deux, communes à toute la chimie :

Oxydation ; Réduction.

A ces sept méthodes, il convient à présent d'en ajouter de très nombreuses autres, en fait tous les types réactionnels de la chimie tels que :

Isomérisation ;	Décomposition pyrolytique et catalytique ;
Polymérisation ;	Alkylation ;
Amination ;	Réaction de Friedel-Crafts.

TABLEAU

de quelques opérations de la chimie organique et de leurs applications (1).

OPÉRATION	MATIÈRE PREMIÈRE	PRODUIT	REMARQUES
Sulfonation ...	Benzène	Phénol	En continu (Tours). Sulfonateurs transformés (I. G. F.) par pulvérisation (Partish a. Frazer Ltd).
Nitration	Benzène	Explosifs	Phase vap. continu (Alle).
	Phénol	—	Électrolyse (U. S. A.).
	Toluène	—	
Oxydation	Benzène	Ac. succin. (plast.)	en phase vapeur.
	Cyclohexane	Ac. adipique (Nylon)	
	Nitriles	Rés. synth. (I. G. F.)	
	Aniline	Quinones	
Alkylation	Oléfines		par HF anhydre.
	Benzène	Détergents	H_3PO_4 catalyseur.
	Éthylbenzène	Styrène	
Arylation	Éthylène	Polystyrène	En continu (Standard Oil Bâton rouge).
Aldolisation ...	Acétaldéhyde	Butadiène	
Amination	Benzène	Xylidine (antidétonant)	Tours avec recyclage (Shell Cactus).
Chloruration ..	Benzène	Phénol	Phase gaz ou vap. à haute tempér. avec parfois catalyse (par exemple Pb tétraéthyl).
	Phénol	Colorants	
	Éthylène	Solvants	
	Acétylène	—	

(1) Pour ces exemples n'ont été retenus que les procédés industriels modernes.

FIG. III-8. — Schéma des opérations.

Le tableau (fig. 8) schématise les principaux usages industriels de ces opérations, avec l'indication sommaire des fabrications auxquelles elles concourent et de la façon dont on les conduit.

Les deux grandes méthodes industrielles, dans tout ce complexe d'opérations, sont le cracking et la catalyse qui ont bouleversé les modes d'opérations classiques de l'industrie organique, axée principalement jusqu'alors, sur des réactions en phase liquide, en leur substituant des processus de phase gazeuse.

Mentionnons aussi le rôle important des procédés de recyclage, utilisables seulement dans des fabrications continues et accroissant l'intérêt de celles-ci sur lequel nous avons déjà si souvent insisté.

L'ingéniosité des inventeurs a consisté à jouer au mieux des particularités déjà rappelées plus haut : catalyse sans pression, à moyenne pression (de 2 à 10 kg/cm²), à haute pression ; introduction dans le catalyseur de promoteurs ; élimination rapide des calories par tubes d'eau, puis par échange direct de gaz à gaz ; emploi même de catalyseurs en mouvement (fluid catalyst). Aux catalyseurs-métaux et catalyseurs-oxydes se sont joints certains sels, comme le chromate de zinc basique et le sulfate de mercure.

Ainsi s'est trouvée profondément modifiée la physionomie de l'usine,

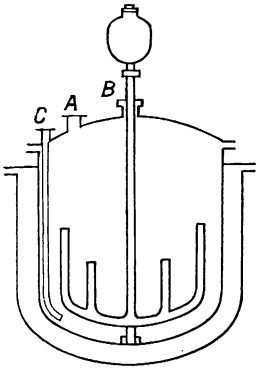


Fig. III-9. — Sulfonateur classique.

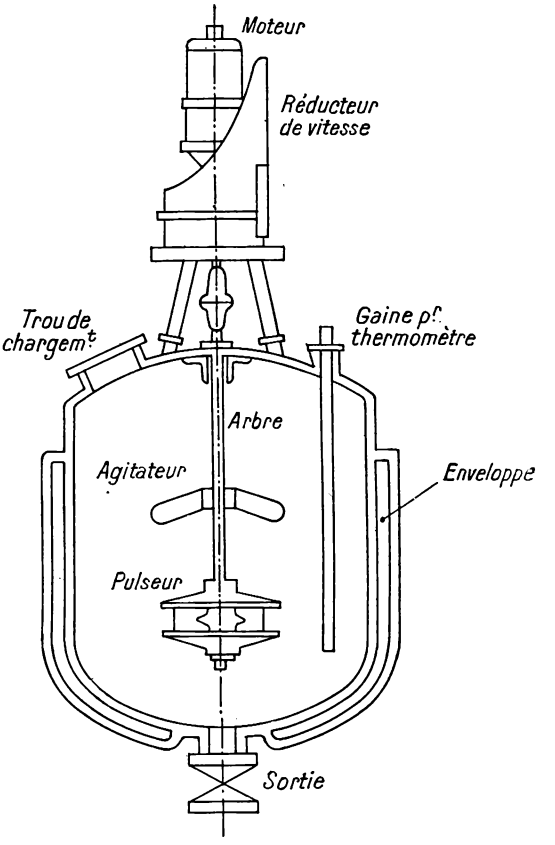


Fig. III-10. — Sulfonateur à agitateur et enveloppe.

dont l'appareillage s'est rapproché de celui des usines de contact de la chimie minérale.

Cela dit, nous allons entrer dans le détail de quelques-unes de ces opérations et de leurs divers aspects.

Sulfonation.

Rappelons que cette opération s'est longtemps faite par des procédés bien connus qu'on doit appeler sulfonation directe, en opposition avec les procédés de sulfonation indirecte. La première s'opère en un seul stade par H_2SO_4 ou SO_3 et un agent physique ou par des mélanges chimiques divers, tels que $SO_2 + O$ ou $SO_2 + Cl$, etc.

Sulfonation directe. — Elle s'effectue dans des chaudières en fonte, parfois doublées de plomb. Le couvercle est percé d'un certain nombre d'ouvertures (fig. 9) :

A permet d'introduire l'acide fumant et la substance à sulfoner ;

B laisse passer l'axe de l'agitateur ;

C est un tube de fonte plongeant jusqu'au fond et auquel on peut raccorder le tube *F* destiné à l'évacuation ;

D est le thermomètre.

Après avoir introduit la quantité nécessaire d'acide sulfurique, on projette le corps à sulfoner en petites portions par l'ouverture *A*.

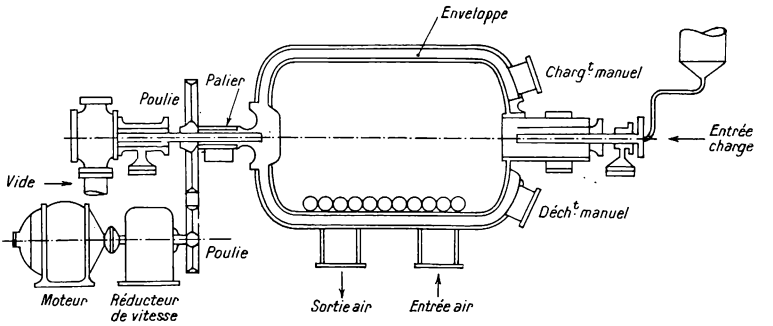


FIG. III-11. — Sulfonateur en pâte (I. G. F.).

Quand la réaction est terminée, on bouche l'ouverture *A* par une plaque boulonnée, on arrête l'agitateur, on adapte le tube *F* au tube *C* et on introduit de l'air comprimé dans l'appareil.

La figure 10 représente un classique sulfonateur par fournées qui se fait de 300 à 2 000 l avec son agitateur en fer à cheval, portant parfois 2 bras supplémentaires et consommant de 12 à 15 ch.

Celui de la figure 11 est destiné par l'I. G. F. aux mélanges épais (par exemple naphtaline).

Pittsburg Coal and Chemical C° fait breveter sous le n° 2 409 806 de 1946 (1), la fabrication de l'acide 3 pyridine sulfonique avec un rendement presque théorique par l'action sur la pyridine de SO_3 avec catalyseur Hg en l'absence d'eau. Il faut 100 de SO_3 et 1,8 de SO_4Hg en chauffant jusque vers 250°C, mais pas plus, laissant revenir à 230°C pendant 6 h ; quand tout est bien visqueux, on neutralise au CO_3Ba. Le 3 pyridine sulfonate de baryum à 90°C est évaporé et séparé de SO_4Ba et HgS. Rendements :

En 9 heures,	à 200°C	75 %
— 6 —	à 225°C	96 —
— 5 —	à 230°C	100 —
— 6 —	à 250-260°C	96 —

(1) Il est précisé une fois pour toutes que les brevets sans indication de nationalité sont des brevets U. S. A.

Sulfonation continue. — Là est sans doute le procédé de l'avenir appliqué déjà, surtout à la benzine, mais aussi aux amines, à la naphtaline, au phénanthrène. Nous verrons même qu'on cherche à l'appliquer aux hydrocarbures. Les figures 12 et 13 sont des «flow-diagrammes» de sulfonation continue : l'appareil russe (fig. 12) n'est rempli qu'à 40 ou 50 % de sa capacité et on emploie le H_2SO_4 à 100 %. Le produit sort par débordement ; une certaine pression est utile pour constituer une véritable émulsion. On maintient la concentration par addition de SO_3.

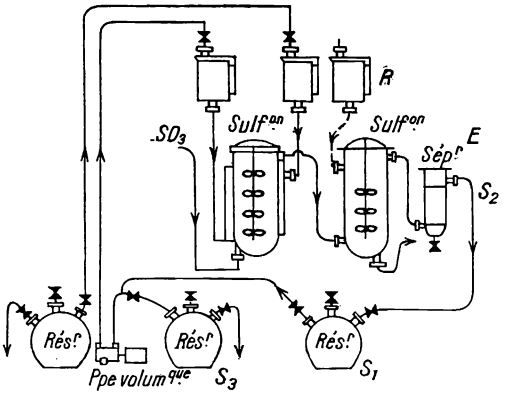


Fig. III-12. — Sulfonation type russe.

A la suite vient un extracteur E, d'où le produit est extrait par une solution de soude provenant du réservoir R; de là il passe au sécheur S_2 et est recyclé par les réservoirs S_1 et S_3 et les pompes.

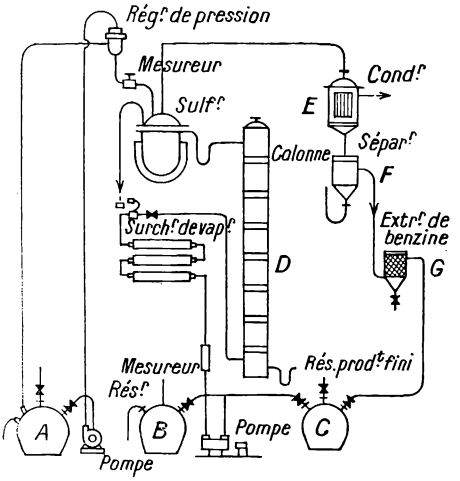


Fig. III-13. — Sulfonation américaine.

La figure 13 représente un sulfonateur par fournées utilisé en continu par l'emploi de la phase vapeur. A est le stock de H_2SO_4, B et C celui de benzine. La tour de sulfonation D reçoit d'une part 30 % du H_2SO_4 ayant échappé à la réaction et d'autre part, à contre-courant, la vapeur de benzine, d'où le tout passe au condenseur E et au séparateur F, l'excès étant recyclé après séchage en G.

Le mélange à 2,5-3,5 % d'acide sulfoné et à 3-4 % de sulfurique est extrait au pied de la tour. En une heure et demie à 180°C, avec un réacteur à 7 étages et 10 parties de benzine pour 1 de sulfurique, on obtient la benzine monosulfonée.

Si l'on opère entre 160 et 180°C avec la proportion 6 à 1, on obtient au bout de 14 h l'acide disulfoné.

Enfin la figure 14 représente un autre dispositif : chambre de réaction

chemisée avec deux pulvérisateurs opposés et échappement par chicane ; la réaction est rapide grâce à un excès d'acide sulfurique et on contrôle avec une grande précision la température pour obtenir un produit pur.

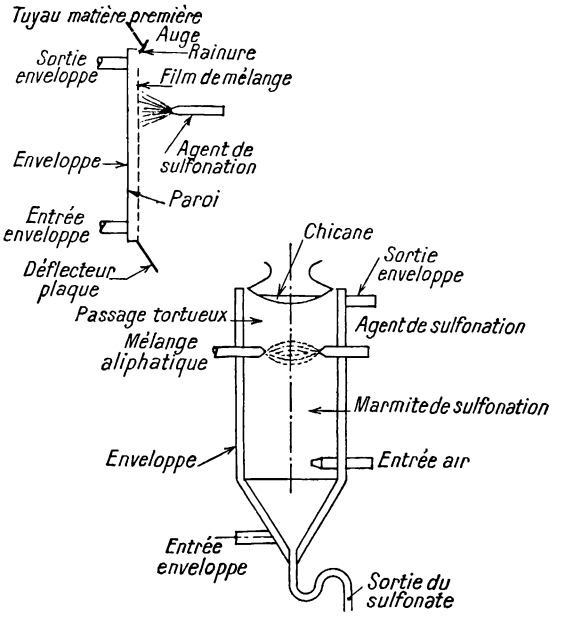


FIG. III-14. — Sulfonateur à jets. Ensemble et détail.

La figure 15 est un dispositif employé par Partish and Fraser Ltd et la figure 16 par Colgate Palmolive Petroleum C° avec des palettes mélangeuses et des faisceaux de refroidissement les uns mitigés, les autres énergiques. La tendance est d'ailleurs, nous le répétons, à chercher la sulfonation directe des pétroles bruts. On a déjà obtenu celle des carbures saturés au moyen de réactifs énergiques, par exemple l'acide fluorhydrique ou l'oxygène. Sperling a reconnu que le SO_3 agissait en donnant :

1° des dérivés aromatiques ou naphtolés substitués à longue chaîne ;

2° des aromatiques courants ;

3° des dérivés oxygénés ou polymérisés divers.

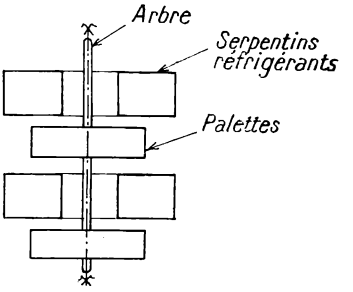


FIG. III-15. — Sulfonateur Partish and Fraser.

Sulfochloration (réaction de Reed). — Innovation Chemical a fait breveter (angl. 595 735 de 1947) l'action, sur les carbures supérieurs à C_6 et leurs éthers, chlorures, etc., d'un excès d'acide chlorosulfonique en présence d'un solvant inerte (CCl_4 par exemple). On trouve quelque chose d'analogue chez les Allemands qui ont été en ce domaine de véritables précurseurs au *F. I. A. T.* 17 658. Outre le chlorure de sulfuryle ou le mélange $SO_2 + Cl_2$, on a essayé aussi le chlorure de thionyle.

Ainsi les « Mersolates » allemands sont obtenus par action de $SO_2 + Cl_2$ en présence de lumière ou de catalyseurs sur des paraffines de 10 à

20 atomes de carbone. Ross (de la Socony Vacuum) obtient un rendement de 65 % de la quantité théorique dans la formation de chlorosulfonyles aliphatiques supérieurs à C_6 avec illumination et catalyseur (chlore, SO_2 ou CO_2) entre 30 et 60°C, suivi en second temps d'une hydrolyse par NaOH.

Ross a fait des constatations importantes en opérant entre 40 et 80°C et en faisant varier le catalyseur et l'agent physique. De son côté, Asinger a montré que, pour les aliphatiques supérieurs à C_8, il vaut mieux arrêter la réaction à 50 %.

L'un et l'autre purifiaient, Ross par des solvants sélectifs tels que formiate de méthyle ou alcool méthylique, Asinger, qui travaillait dans des solutions aqueuses à moins de 16 %, par divers autres corps.

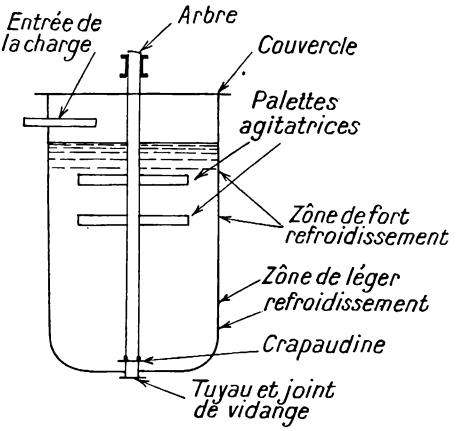


FIG. III-16. — Sulfonateur Colgate Palmolive.

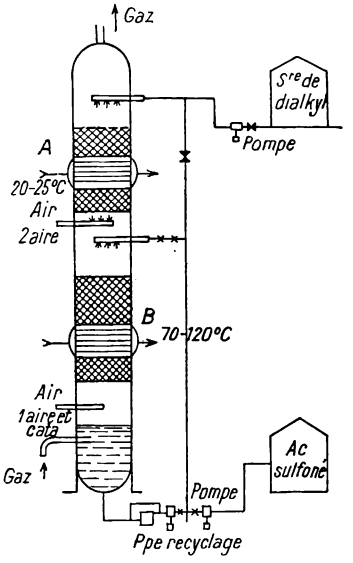


FIG. III-17. — Appareil de Proell.

L'I. G. F. a remarqué qu'en partant du 2,6 diméthylnaphtalène, on obtient un mélange des acides 1,7 et 8 monosulfoniques. A Höchst, elle obtenait, au moyen de l'acide chlorosulfonique dans un solvant inerte (tel que le tétrachloréthane et la dichlorobenzine), 90 à 95 % de rendement, principalement à température assez élevée, en 2,5 diméthylnaphtalène-8 sulfonique.

A Höchst se pratiquait également la sulfonation du phénanthrène et corps analogues, ainsi que des pyrène et chrysène.

A Ludwigshafen, le Nékal A, qui n'est autre que l'acide naphtalène sulfonique alkylé, s'obtenait à partir de la naphtaline et d'un mélange d'alcools *n*-propylique et *n*-butyrique au moyen de H_2SO_4.

Sulfonation indirecte. — Les méthodes en sont très variées, car elle s'effectue à partir de dérivés chlorés, hydroxylés, nitrés, aminés..., des hydrocarbures. De plus, la fixation directe des sulfites sur les doubles

liaisons est de nature à fournir des dérivés sulfonés nouveaux intéressants. Par exemple, en présence de peroxydes, on peut fixer SO_3H sur le maléate d'octyle, ce qui conduit à d'intéressants mouillants pour poussières. Notons également l'oxydation des mercaptans (Proell) qui utilise comme catalyseurs les oxydes de l'azote en présence d'air, avec et sans eau (acide sulfonique ou anhydride sulfonique suivant le cas). Page 35, reproduction du dessin de leur appareil. Rendement 95 % (le produit est ensuite distillé sous vide) (fig. 17).

Fusion alcaline.

Nous n'insisterons pas sur cette opération très simple, dont on a vu un exemple dans le § précédent et qu'on retrouvera dans l'estérification. Le vieux système discontinu dans un grignard avec agitateur est toujours très employé, mais on cherche à faire mieux.

Hydratation.

En faisant agir l'éthylène sur l'acide sulfurique à contre-courant à 100°C et sous une pression de 25 à 150 kg/cm², on obtient l'éthanol. On peut aussi employer H_3PO_4 à 100-350°C entre 20 et 100 atm.

L'I. G. F. a fait de même avec le propylène pour obtenir l'isopropanol, source d'acétone. De Courtésy l'exécute dans des tours (voir au chapitre X).

Par extension, on peut en rapprocher la transformation de C_2H_2 en acétone (catalyseurs oxyde de zinc et de fer mélangés — Shawinigan — Chemichals Ltd).

Nitration.

Cette opération se pratiquait autrefois d'une façon discontinue dans des récipients en fonte munis d'un agitateur et de 2 orifices à brides, l'un pour l'introduction du mélange sulfo-nitrique, l'autre pour un thermomètre, le tout avec double paroi ou logé dans un récipient plus large pour permettre une circulation d'eau froide modérant l'élévation de température. L'extraction du produit à la partie inférieure donnait lieu à une décantation ultérieure pour les composés liquides ou à un essorage suivi de lavages et de cristallisations.

L'acide sulfurique, contenant un excès toujours sensible d'acide nitrique, posait un problème de récupération, que nous retrouverons dans les chapitres suivants.

De très gros efforts de recherches ont été faits pour perfectionner cette vieille méthode qui, en fait, recouvre deux réactions très différentes, soit l'introduction du groupe NO_2, soit l'estérification par l'acide nitrique.

Citons, parmi les réalisations qui en ont été la conséquence :

1° La *nitratation continue du toluène* en phase-vapeur par les Allemands et en phase liquide par les Américains. (Brevet Meissner de 1940.)

2° La *nitration directe des paraffines*, considérée jadis comme impossible, mais réalisée à haute température et à haute pression, par exemple l'éthane en phase-vapeur à 455°C (proportion 10 sulfonitrique contre 1) et sous des pressions de l'ordre de 25 kg (durée environ 0,33 s) dans des tubes en acier inoxydable avec addition de nitrate de potasse ; même le méthane peut être nitré par ce procédé.

3° Monsanto a repris l'idée ancienne de faire intervenir l'acide acétique au lieu du sulfurique (pour la cyclonite, les Allemands l'ont fait aussi), mélangé à du nitrique fumant rouge ou fumant blanc, ce qui fait varier les pourcentages des diverses qualités obtenues dans le produit qui est toujours un mélange.

4° Le *procédé Biaggi* pour la nitration continue du glycérol (une partie en poids contre 4,8 de mélange à 50,8 % d'acide sulfurique et 50 % de nitrique). (Voir *Ind. and Eng. Chemistry*, sept. 1949.)

5° Enfin, après de longs efforts, on a obtenu aussi la *nitration continue de la cellulose* avec deux nitrateurs (usine-pilote décrite par Gerly, *O. T. S. P. B. Rep*^{t} 89 275), un séparateur pour chacun, un extracteur par scrubbage du nitrique résiduel (par 1-nitrotoluène), et dénitration subséquente par scrubber acide faisant passer le liquide de la composition 83 % acide sulfurique-13 nitrique à 74 contre 6 et 0,2 seulement de produit nitré (rendement possible 85 % dans l'intervalle étroit de température 80,3-80, 7°C). On conçoit qu'un tel travail ne puisse se faire qu'avec des régulations automatiques de température et aussi avec des régulateurs à corrections de tendance dont il sera parlé dans le chapitre XII.

Saponification. Estérification.

C'est au fond une opération de ce genre que l'on effectue par la fusion alcaline. Il y a là deux opérations élémentaires dont la réalisation est très fréquente.

La première s'exécute souvent par *hydrolyse alcaline*, un corps tel que RCO_2R' (dans lequel R' peut être le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, etc... et R l'hydrogène ou l'un des radicaux ci-dessus) se saponifiant facilement.

La seconde a lieu sur acide, anhydride, chlorure ou alcool.

L'acide phtalique se trouve très rapidement estérifié en monoester, par exemple avec le butanol : 50 % en 9 h, 54 % en 24, à condition de maintenir l'isothermie, avec l'alcool amylique 50 % en 7 h, 53 % en 48.

Citons l'acétate de cellulose pour lequel la formation absorbe 2,7 kcal par molécule. Lorsqu'il s'agit de dérivés d'oléfines, le lien alkyl et oxygène reste, en général, intact au cours de ces opérations.

Hercules Powder C° annonce avoir estérifié le polypentaérythritol avec l'acide rosolique à 27°C (industrie des résines synthétiques) dans un réacteur vertical calorifugé de 1,50 m de diamètre et 1,50 m de hauteur, avec agitateur central chauffé par bain d'huile (1). Avec 3 réacteurs en parallèle, on obtenait 9 000 l/j. Réaction rapide et complète. On se préoccupe en effet au premier chef, de nos jours, d'accélérer l'estérification soit par chauffage, soit en faisant intervenir un acide avec un catalyseur, par exemple acide chlorhydrique et chlorure de zinc à 200°C (et aussi des acides de la série thionique).

A ce genre d'opérations se rattache aussi l'alcoolyse.

Par exemple l'acétate de β-naphtol à 25°C, avec ClH comme catalyseur, réagit très rapidement sur le méthanol, moins vite sur l'alcool ordinaire ou le propanol, moins encore sur l'isopropanol (vitesses respectives pour une transformation de 25 % : 6,5, 13 et 30 h). De même le méthanol à 80°C en présence de NaOH sous pression réduite et à 250-300°C donne du méthylate de soude.

On a de même obtenu des glycérides (mono surtout) en partant de la glycérine (vers 240-250°C).

Oxydation.

Cette opération joue un très grand rôle dans l'industrie des pétroles, par exemple pour obtenir, en partant des gaz naturels, la formaldéhyde, l'acide acétique, le méthanol, le propanol, l'acétaldéhyde (ce dernier corps, par exemple à la Celanese Corporation et à Mac Carthy Chemical C°).

On utilise fréquemment BrH comme catalyseur gazeux ; on tire ainsi, de C_3H_8, 76 % d'acétone, 10 % d'aldéhyde propionique, plus quelques traces d'autres corps ; ou encore, de C_4H_{10}, 52 % de méthyléthylcétone et de diacétyle, le tout dans des récipients en verre ou silice.

Les oléfines peuvent également se transformer ainsi et, par oxydation catalytique partielle, donner des epoxydes (par exemple oxyde d'istrytène).

On cherche à obtenir directement par oxydation l'acide adipique, utilisé pour les textiles artificiels à partir de la cyclohexanone, et les quinones depuis l'aniline (par MnO_2).

Mac Carthy Chemical C° à Winshire (Texas) est parvenu à transformer en formaldéhyde 100 t de gaz naturel de schistes par jour.

De hauts rendements résultent du travail en phase gazeuse avec un catalyseur activé par BrH. La proportion optimum du volume à la

(1) Plus exactement de liquide Dowtherm dont on trouvera la nature au chapitre X, en note p. 262.

surface a été trouvée égale à 0,25, et on transforme : l'éthane en 63 molécules % d'acide acétique et 22,5 de bromure d'éthyle ; le propane en 74,7 d'acétone, 7,8 d'acide propionique et 9,6 de bromure de propyle ; le butane normal en 22,4 d'acide butyrique, 21 de diacétyl, 12,5 de méthyléthylcétone. On opère sur 2 parties en volume d'hydrocarbure, 2 d'oxygène et 1 de BrH.

L'oxydation directe de l'éthylène en oxyde d'éthylène peut soutenir la comparaison avec la méthode par chloro-hydratation, mais les frais d'établissement sont plus élevés (le double ou au moins 1 fois 1/2).

Comme catalyseur, on conseille l'argent (Ag_2O ou AgCl réduit par NH_3 pour les oxydes d'oléfines). On a aussi utilisé l'acide phosphorique, le gel de silice, l'alumine, l'oxyde de thorium. Une usine-pilote a été édifiée par Stanton Chemical Inc. à Corpus Christi (Texas). L'I. G. F. avait déposé plusieurs brevets.

On a enfin obtenu (*I. E. C.*, mai 1948) le glycol en oxydant par l'air en phase-vapeur, puis en hydratant en phase-liquide, la deuxième étape pouvant être remplacée par l'action en phase-vapeur d'oxyde d'éthylène avec la vapeur d'eau (le catalyseur phosphorique entre 150 et 250°C donnerait l'aldéhyde) en présence de Ag_2O qui donne de 20 à 30 % de glycol.

Il est curieux de constater que le catalyseur s'améliore pendant 4 h, puisqu'au bout de 7 h, il faut le régénérer (en une heure) par la vapeur surchauffée à 193°C ou par l'air ; mais dans ce dernier cas, si le rendement s'accroît, le taux de conversion diminue. On a essayé l'action alternative de l'air et de la vapeur d'eau sans beaucoup de succès.

Le cumène par oxydation se coupe en général en phénol et acétone avec le catalyseur phosphorique.

Très importante est l'oxydation des huiles lourdes en vue de la fabrication des résines synthétiques. Il s'agit de traiter des carbures, en vue des phénols, par exemple pour obtenir le phénol proprement dit en partant de la benzine : après un préchauffage, le mélange avec hydrogène et oxygène passe dans un réacteur à 300-500°C (l'optimum est à 425°C) pendant 2 à 100 s sous une pression de 6 à 300 g/cm². En recyclant, on obtient jusqu'à 32 % de rendement et même mieux sur un catalyseur vanadique (Socony Vacuum Oil).

De même l'*anhydride phtalique*, dont il a été parlé précédemment et dont on produit plus de 100 000 t par an aux États-Unis, est obtenu à partir des vapeurs de naphtaline par passage sur une masse en grumeaux de gel de silice de 5 mm imprégnés de V_2O_5 (plus exactement d'un sel), chauffés préalablement pendant 1 à 2 h à 50°C, puis cuits pendant 12 h à 400-500°C et criblés. On emploie des convertisseurs ayant jusqu'à 2 946 tubes de 25 mm de diamètre intérieur (30 extérieur), 3,25 m de long, dans lesquels la masse est supportée par de petites grilles. Rendement : poids pour poids de naphtaline et pureté obtenue : 97-98 %.

Sherwin-Williams C° a mis au point l'utilisation d'un lit fluidisé (25 parties de catalyseur dans le lit par partie de naphtaline-heure). Le contact doit être un peu plus long.

Quand ce corps doit être « décarboxylé » pour arriver à l'acide benzoïque, la réaction n'est pas totale. Pour éviter de faire une séparation, Monsanto vend, sous le nom de Benthal, un mélange de cet acide avec 5 % d'anhydride phtalique qui peut être employé à la fabrication de résines oléfiniques.

L'éthylbenzène est transformé en acétophénone en phase liquide avec catalyseur en solution, mais il se forme du méthylphénylcarbinol.

Une autre oxydation catalytique très employée est celle du méthanol par l'argent vers 635°C, qui donne à chaque passage 65 % de formaldéhyde : on recycle. Dans de bonnes conditions, on obtient 55 % par oxydation exothermique et 45 % par déshydrogénation endothermique (avec CO et CO_2), d'où l'acide formique avec du méthylol.

Les autres alcools peuvent être soumis à des transformations analogues, ainsi que les aldéhydes et cétones, par exemple l'aldéhyde crotonique, d'où les acides et anhydrides maléiques (catalyseur V et Mo mélangés dans la proportion de 1 à 6 sur l'alumine) 40 % par passage à 350°C.

L'eau oxygénée, avec comme catalyseurs des ions Fe, Zn, Cu ou Cr (ou sans catalyseur pour le propane), a maintenant des applications industrielles.

Le peroxyde d'azote peut oxyder la cellulose, l'isobutylène (en présence d'acides sulfurique et nitrique), l'isobutane (en phase vapeur 190 à 300°C), la benzine (d'où l'acide picrique).

Isomérisation.

C'est là une opération à peu près limitée à l'industrie pétrolière. Historiquement, la première mention en a été faite par Benitzesen dans les *Berichte* de 1933, signalant l'effet du chlorure d'aluminium anhydre comme catalyseur de synthèse dans le cracking et le raffinage des pétroles pour y provoquer la formation d'hexane et d'heptane normaux ; on l'a utilisé ensuite comme promoteur, ainsi d'ailleurs que le bromure, pour passer du butane au pentane (normaux). Ce sont là des réactions réversibles du premier ordre, tendant vers des molécules compactes avec peu de branchements latéraux, mais on peut obtenir ainsi des carbures ramifiés (isobutane).

Rossini, du Research National Bureau of Standards, en a résumé les données et les calculs thermodynamiques en 1941 (*I. E. C.*, vol. 27, p. 259). Les conditions initiales sont importantes.

Avec le bromure d'aluminium, on n'est plus en phase homogène et la

surface de séparation solide-liquide ou liquide-liquide joue un rôle capital (*I. E. C.* Obled 822, 1946). (Voir aussi Pow. *J. Am. Ch. Soc.*, 1945).

Les catalyseurs actuels se multiplient : par exemple les acides tels que PO_4H_3 sur supports granulés (oxydes, phosphates ou silicates). On connaît aussi des inhibiteurs (Ipatieff).

En 1945, aux U. S. A., 40 usines totalisant 7 000 t/j travaillaient à produire l'isobutane à partir du butane par cette opération. On a de plus en plus perfectionné :

a) la pureté des matières de départ (fractionnement et purification) ;

b) les réacteurs ;

c) la récupération de ClH et son recyclage (par bauxite par exemple) ;

d) le fractionnement des produits bruts.

La vie du catalyseur dépend des impuretés : les uns se targuent de produire 700 à 900 l par litre de chlorure, les autres n'en annoncent que 250 à 300.

Il faut craindre à la fois la migration du catalyseur et la corrosion, ainsi que la contamination du stock de matières de départ.

On opère en général dans des tours de 15 à 20 m et de 2 m de diamètre d'après les photographies de la Shell. L'eau est un poison du catalyseur : or elle peut être introduite soit par les matières premières si celles-ci sont humides, soit par l'action de ClH sur la bauxite. Il faut veiller à l'éliminer.

Hastelloy a proposé des ciments spéciaux qui ont eu un certain succès ainsi que le nickelage.

Shell (en phase liquide) et Anglo-Jersey ont aussi traité le pentane et l'hexane, ainsi que la Standard Oil dans deux de ses usines : à 135-140°C, pression 35 à 40 kg/cm², 8 % de ClH, 30 à 90 l d'hydrogène par tonne de fuel oil, rendement après fractionnement et recyclage 91 %. Adjonction constante d'un peu de chlorure d'aluminium pour rénover le catalyseur.

A ces réactions d'isomérisations se rattachent un très grand nombre de réactions dites d'alkylations, qui sont en fait des réactions d'hydrocarbures qui ont lieu par l'intermédiaire de radicaux libres purement carbonés. L'alkylation est la fixation sur une molécule quelconque d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques droites ou ramifiées. On y arrive au moyen de catalyseurs dont les plus importants sont :

le chlorure d'aluminium et les sels métalliques apparentés, tels que chlorure stannique, ferrique... C'est au fond une généralisation de la réaction de Friedel et Crafts ;

l'acide sulfurique concentré, parfois même SO_3 pur, qui joue un grand rôle dans la formation de complexes avec les hydrocarbures ;

l'acide fluorhydrique ou les complexes qui en dérivent (avec le fluorure de bore par exemple).

Ces études trouvent leurs fondements dans des expériences de cinétique chimique extrêmement ardues sans lesquelles les techniques modernes n'auraient jamais vu le jour.

Polymérisation.

Le récent progrès de la chimie des matières plastiques a été de pair avec le développement de la science des molécules géantes ou macromolécules ; cette chimie très complexe comporte en réalité deux parties très distinctes :

A) *La polycondensation* qui met en jeu des réactions classiques de groupes fonctionnels pour unir entre elles un grand nombre de petites molécules.

Exemple :

$$R—OH + HOOC—R' \longrightarrow RO—CO—R' \text{(ester)} + HOH.$$

Si l'on part d'un composé qui présente deux fonctions alcool et d'un autre qui présente deux fonctions acide, on obtiendra une immense molécule linéaire en chaîne.

Si l'un des composés est trifonctionnel (trialcool comme la glycérine par exemple), on obtiendra une molécule géante en réseau. Toutes les réactions susceptibles de combiner deux molécules en les condensant en une plus grosse ont permis la formation de macromolécules, d'où les superpolyamides (Nylon...), les polyesters (Laminac...), les polyuréthanes (Desmodur...), etc.

B) *La polymérisation* qui, partant d'une foule de molécules « monomères » non saturées, permet d'obtenir une molécule géante saturée, formée par la répétition d'un grand nombre de motifs liés les uns aux autres par des liens valenciels. La réaction globale peut s'écrire par exemple dans le cas de la formation d'un polystyrol :

$$n C_6H_5—CH=CH_2 \longrightarrow \left[—CH_2—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—\right]_n.$$

Mais en réalité la réaction est beaucoup plus complexe : on y distingue les phases suivantes :

1° L'initiation ou activation :

$$M \longrightarrow M^*$$

2° La propagation :

$$\begin{aligned} M^* + M &\longrightarrow M_2^* \\ M_2^* + M &\longrightarrow M_3^* \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ M_{n-1}^* + M &\longrightarrow M_n^*. \end{aligned}$$

3° Le transfert d'activité :

$$\begin{aligned} M_n^* + M_m &\longrightarrow M_n + M_m^* \\ M_n^* + M &\longrightarrow M_n + M^* \\ M_n^* + X &\longrightarrow M_n + X^*. \end{aligned}$$

4° La cessation :

$$M_n^* + M_m^* \longrightarrow M_{n+m}$$
$$\text{ou} \longrightarrow M_n + M_m.$$

M étant le monomère éthénique, activé lorsqu'il est marqué d'un astérisque, et X une molécule d'un solvant.

Plus complexe est encore cette réaction quand on part d'un mélange de deux monomères éthyléniques pour obtenir un « copolymère », c'est-à-dire une molécule géante dont les motifs, empruntés aux deux monomères, sont enchaînés suivant les lois du hasard.

Cette réaction nouvelle peut se conduire sur les monomères pris purs, — c'est la polymérisation en masse, — ou sous forme dispersée, pour permettre un enlèvement plus facile des calories (en gros 20 par molécule de monomère réagissant).

On disperse le composé à polymériser soit en le dissolvant (polymérisation en solution), soit en le dispersant en globules de quelques millimètres de diamètre dans une solution aqueuse visqueuse (polymérisation en perles), soit en l'émulsifiant, ce qui fait intervenir la complexité du milieu dispersif (micelles...).

C'est cette étude scientifique très poussée qui a permis de donner aux hommes des composés aussi polyvalents et aussi efficaces que les polyvinyliques, les polymères fluorés dont on connaît les performances thermiques, les silicones dont on sait bien les propriétés quasi magiques.

Les tendances de la Chimie organique industrielle.

Comment démêler les tendances actuelles de l'industrie organique à partir de ces quelques exemples? Il semble que l'on puisse sans trop d'arbitraire les définir comme suit :

a) Comme en chimie minérale, tendance au travail en continu, et à la concentration en grandes unités.

b) Les réactions classiques s'appliquent non plus seulement aux quelques corps simples à propos desquels elles ont été découvertes : la nitration s'étend aux paraffines, de même que la sulfonation ; l'oxydation conduit à des corps aussi intéressants que l'anhydride phtalique, l'acide maléique, l'oxyde d'éthylène...

c) Les réactions nouvelles sont mises en œuvre sans aucune hésitation par la grande industrie chimique : la polymérisation est une des réactions les plus complexes de la chimie et fait dès aujourd'hui l'objet d'une industrie considérable. Les diverses formes d'isomérisation, réaction dont les lois ne sont connues que depuis peu et qui en général conduit à des mélanges qu'il faut extraire et recycler, sont devenues des éléments industriels de base de l'industrie des pétroles.

d) Par suite de cette complication, l'importance des études scientifiques nécessaires pour épauler des fabrications n'a cessé de croître ; le laboratoire de recherches ou d'atelier se développe à un rythme que d'aucuns jugent inquiétant.

e) Ces difficultés réactionnelles entraînent également sur le plan qui est purement celui du Génie chimique une complexité qui s'apparente parfois à de véritables tours de force. Le Génie chimique est-il en train de devenir, non pas un parent pauvre, une petite branche quelconque de l'Art de l'Ingénieur, mais au contraire une science de pionniers, constamment en pointe du progrès ?

Telles sont les quelques réflexions que permettent peut-être les exemples qui précèdent.

CHAPITRE IV

CLASSIFICATION DU MATÉRIEL
MATÉRIEL POUR LES CORPS SOLIDES SEULS

C'est là un problème tout à fait secondaire ; mais, dans un ouvrage comme celui-ci, il faut bien s'arrêter à un classement.

Nous en adopterons donc un quelconque, ni meilleur ni pire, sans doute, que tout autre qui aurait pu être choisi, et nous le suivrons de notre mieux.

Quelle suite d'opérations trouve-t-on le plus souvent en visitant une usine chimique? Il faut en premier lieu préparer les matières premières, puis les mettre en contact pour amener la ou les réactions désirées, enfin en séparer les produits, aussi bien les intermédiaires que les finis, livrables au commerce.

On peut aussi se placer à un autre point de vue : les matières premières, comme aussi les produits, peuvent être solides, liquides ou gazeux. Il peut donc y avoir : soit des solides seuls, soit des liquides seuls, soit des gaz seuls ; soit des groupes solides-liquides, solides-gaz ou liquides-gaz ; soit enfin les trois états réunis. Cela ferait donc 7 catégories dans chacune desquelles il faudrait encore distinguer : organes de préparation, de réaction et de séparation.

Voilà une sorte de tableau à 21 cases que l'on peut s'efforcer de remplir.

Ce plan n'est pas idéal ; néanmoins c'est celui que nous allons suivre.

Le cas d'un traitement chimique où n'entreraient que des solides est peu fréquent ; le vieil adage des alchimistes « corpora non agunt nisi soluta » reste encore en grande partie vrai. Cependant la chimie, semblable au vieux monde des Anciens, limité de tous côtés par des déserts ou des mers inconnues, tend à s'annexer ces solitudes et à les peupler. Dans le four à ciment comme dans le haut fourneau, on n'introduit que des matières solides ; mais il y a peu d'exemples où quelque produit de la réaction ne soit pas liquide ou gazeux. Nous verrons plus loin cependant un exemple d'action de corps solides entre eux.

On examinera surtout ici quelques problèmes relatifs aux corps solides, à leur traitement préparatoire, à leur transport et à leur séparation ; seule la catégorie « organes de réaction » fera défaut.

A. — TRAITEMENT PRÉPARATOIRE DES CORPS SOLIDES

Il consiste, en général, à les broyer. C'est là un très vaste problème, où l'on voit surtout se vérifier le principe d'évolution, corrigé par cette remarque que les systèmes les plus archaïques conservent encore un champ légitime d'application pour le cas de très petites productions.

Le broyage.

A. **Broyage des échantillons.** — Du pilon et du mortier des alchimistes on ne dira rien, sinon qu'ils sont usités encore au laboratoire. Dans la pratique, on trouve quelque chose d'analogue pour les échantillonnages. On connaît ce problème : prélever, sur une quantité parfois énorme 100 kg, 1 t, 1 000 t, 10 000 même, une petite quantité qui représente le plus exactement possible la moyenne du lot, la piler et la réduire aux quelques grammes d'un échantillon de laboratoire.

Si simple que cela paraisse, c'est un des problèmes les plus difficiles de la pratique.

Il est rare en effet qu'une matière brute se présente avec une granulométrie à peu près homogène : le plus souvent celle-ci va depuis le bloc jusqu'à la fine poussière. Or en général l'hétérogénéité de dimension va de pair avec l'hétérogénéité de teneur : suivant que la gangue est plus ou moins dure que le minerai utile, le fin est ou moins riche ou de plus haute teneur que le gros. Il faudra donc prélever un poids de gros et un poids de fin en proportion des quantités totales de gros et de fin existant dans le lot. Admettant — ce qui est douteux — qu'on puisse évaluer à peu près exactement à l'œil cette proportion en volume, on se trompera encore, car il faut la prendre en poids, et rien ne prouve que la densité apparente du gros et du fin soit la même.

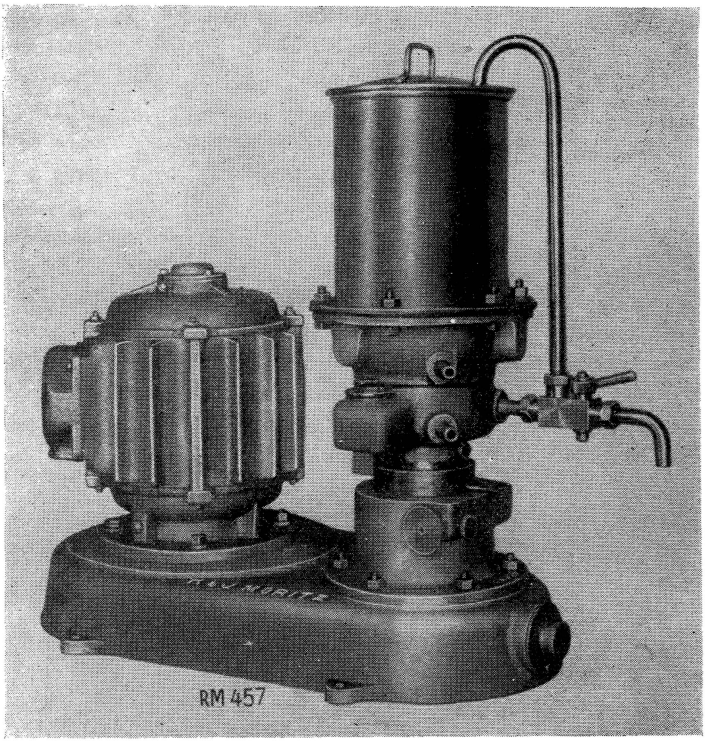
On voit par là combien aléatoire, soit dit en passant, est l'appréciation d'un gisement minier basée sur 4 ou 5 échantillons rapportés dans une poche par un prospecteur, même sincère et consciencieux !

Dans la réception contradictoire de lots de corps solides, objets d'une livraison commerciale, les aléas sont également importants.

S'il y a des *organes* de broyage dans l'usine, le mieux est de prélever l'échantillon définitif après écrasement, l'opération étant surveillée contradictoirement : c'est ainsi qu'on procède pour les phosphates. On prélève d'abord par poignées quelques sacs d'échantillons sur le lot en roche, on les broie, et on échantillonne la fine mouture, qui peut se traiter comme un liquide.

Pour les ciments, on échantillonne également après broyage et à la rigueur on peut parfois le faire pour les charbons ; mais la chose est impossible pour les minerais métalliques, traités sans broyage. Pour ceux-ci, parfois très durs, on pratique le broyage à la dame ou au marteau sur des plaques métalliques ; tel est l'homologue industriel du pilon.

L'emploi de la dame et même du marteau pour le broyage n'est pas absolument exclus de l'industrie ; les mineurs en particulier lui attri-



(*Cliché Moritz.*)

FIG. IV-1. — Broyeur de laboratoire.

buent l'avantage de permettre un tri par examen rapide des morceaux. Souvent ne coûte-t-il pas plus du double d'un travail à la machine, sauf pour des minerais très durs (3 t/h pour des blocs réduits en morceaux de 10 à 15 cm).

Il faut d'ailleurs remarquer qu'il n'est pas indispensable, le plus souvent, de broyer très fin. Il faut surtout obtenir une masse dont la granulométrie s'écarte peu d'une certaine moyenne.

Il existe d'ailleurs des broyeurs de laboratoire de petit modèle, analogues au moulin à café de l'épicier ; en général, ce sont des broyeurs à engrenages, appelés noix. La figure 1 représente un de ces broyeurs.

B. **Broyage industriel.** — Il importe, dans le broyage, de savoir si l'on veut des morceaux très petits, et dans ce cas s'il vaut mieux les produire en une fois ou au contraire prévoir des machines en cascade, réduisant progressivement la dimension des morceaux selon le processus : concassage, broyage, pulvérisation. Le rendement est souvent meilleur en sériant les opérations ; on évite ainsi des frottements qui, inévitables pour la dernière d'entre elles, ne peuvent qu'être préjudiciables au cours des premières.

On classe donc ces machines en broyeurs primaires, intermédiaires ou secondaires, finisseurs, etc...

Un inconvénient important est l'adhérence du produit aux surfaces qui écrasent, laquelle peut aller jusqu'à l'encrassement. C'est pourquoi l'humidité est en général à combattre.

Broyeurs primitifs. — Au premier stade des broyeurs mécaniques, on trouve les broyeurs à cylindres, les meules horizontales et verticales.

Le *broyeur à cylindres* se compose de deux cylindres, parallèles et rapprochés, tournant en sens inverse l'un de l'autre et maintenus en contact par des ressorts. En général il y a un volant. Les ressorts sont nécessaires pour faire varier le jeu suivant la grosseur et la dureté des blocs de matière. Parfois les cylindres sont cannelés. Ces broyeurs sont encore assez répandus comme broyeurs intermédiaires ainsi qu'en meunerie et féculerie.

Pour le traitement des couleurs dites en pâte, on emploie le plus souvent un dispositif à trois cylindres égaux, animés de vitesses différentes, mais dont le rapport a la plus grande importance suivant la nature de la pâte. La vitesse du dernier cylindre, le plus rapide, peut atteindre 150 tr/mn ou même plus ; il est muni d'un couteau racleur qui recueille le produit broyé. La pâte arrive par une trémie entre les deux premiers cylindres.

Des ressorts réglables assurent la pression nécessaire entre chaque groupe de cylindres suivant la matière et la finesse recherchées ; mais on y laisse une certaine souplesse pour qu'une parcelle dure ne provoque pas un accident. Le couteau doit aussi être appliqué avec une légère pression, sa lame doit toujours être en bon état, et l'angle qu'il fait avec le rayon (en général 70 à 75°) bien choisi.

Une grande partie de la puissance est absorbée par le mécanisme : engrenages, paliers, surtout si les matières ne sont pas dures. Il faut donc y veiller (engrenages taillés, roulements à billes, etc.). De 3 ch environ pour un appareil de 1 m de long bien construit, on peut monter à 4 ou 5 (tous chiffres réduits par les roulements à billes). Comme matière, on emploie la fonte, l'acier et même le marbre parfaitement poli.

La *meule verticale* comprend une auge circulaire, et deux axes dont un vertical et un horizontal-transversal. La meule tourne autour de

l'axe vertical comme une roue. Elle peut servir pour des matières tendres mélangées, mais est sans effet sur les corps trop durs. Le diamètre maximum de la meule est 1-1,20 m, celui de l'auge 2 m.

Le broyeur à meule verticale est très employé dans les usines à chocolat, les huileries, les fabriques de couleurs utilisant des produits imprégnés de liquides. Toutefois pour d'autres, simplement humides, il s'y produit des agglomérations impossibles à écraser.

Le granit et la fonte sont très employés ; on complète par des couteaux-racleurs ramenant la matière sous les meules. On peut même faire tourner le plateau au lieu des meules. Pour de petites productions, on charge la meule par projection dans l'auge et on retire le produit au bout du temps voulu.

Si l'on a pratiqué des orifices dans le fond de la cuvette, le fin passe et la marche devient continue ; ce fin peut être dirigé sur un ramasseur qui l'envoie dans un tamis, d'où le refus peut revenir mécaniquement à la meule.

On applique ce broyeur même à des corps qui craignent l'inévitable échauffement, par exemple en travaillant sur une forte couche de produit.

La *meule horizontale*, qu'on utilise dans les petites minoteries de céréales, comprend : une meule dormante de taille variable, plate ou légèrement conique selon le degré de mouture que l'on veut obtenir ; au-dessus de cette meule fixe tourne la meule courante, munie d'un œil pour introduction du matériau ; le tout placé dans une cuve cylindrique. Ces outils ont un gros inconvénient, la nécessité du rhabillage, réfection à la main des surfaces, qui demande des ouvriers spéciaux, rares aujourd'hui. La crapaudine qui supporte la meule courante est mobile et se règle pour moudre plus ou moins fin. En phosphate, une paire de meules de diamètre 0,90 m donnait 500 à 1 000 kg/h en consommant de 5 à 8 ch, ce qui est énorme et constitue un autre inconvénient. Ajoutons que ces meules sont en général rainurées, c'est-à-dire qu'on pratique au burin sur la surface de travail des stries légèrement obliques de 4,5 à 5 cm de large ; leur but est de chasser, grâce à leurs arêtes vives, les particules solides vers la périphérie en les cassant.

La plupart des meules sont lentes : on se limite, pour la vitesse tangentielle, à 4-500 m/mn. On peut toutefois, avec des précautions, doubler ce chiffre, ce qui a pour effet d'augmenter beaucoup le débit, mais on est toujours limité par la température que prennent les produits et les meules elles-mêmes, ce qui augmente les risques de casse.

Pour les produits onctueux (talc, graphite) ou tendres, le granit est une excellente matière à meules qui supporte bien un humectage parfois très utile.

Comme la périphérie s'use plus que le centre, il faut souvent retailler les meules, ce qui exige les spécialistes dont il a été parlé plus haut. L'émeri naturel échappe à cette servitude. Pour de grandes meules, on peut employer des blocs d'émeri jointoyés par du zinc coulé et atteindre

1 500-1 600 m/mn à la périphérie sans risques de craquelages ni nécessité de dressages trop rapprochés.

Les meules font beaucoup de poussière.

Dans tous les cas, l'emploi de ces appareils demande à être précédé d'un dégrossissage ; c'est le broyeur à mâchoire, dit *concasseur*, qui est le plus souvent usité à cet effet. Il comprend essentiellement une mâchoire fixe, souvent striée, et une autre à l'extrémité d'un bras à excentrique.

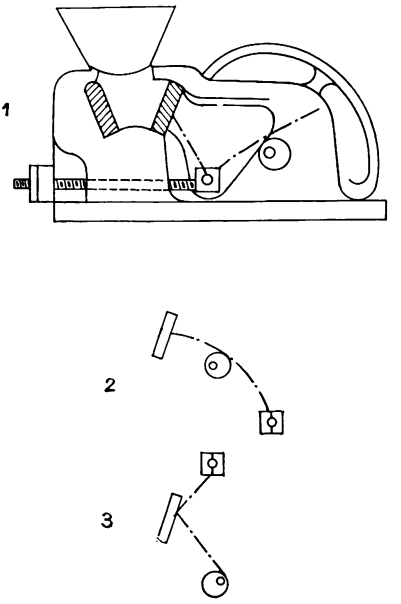


FIG. IV-2. — Schéma d'un concasseur à levier 1er genre ; 2e genre ; 3e genre.

Un exemple en est donné par la figure 2. Ces mâchoires sont en acier coulé ou même spécial (au manganèse par exemple). La mâchoire articulée constitue une sorte de levier, susceptible de trois modes d'action, comme tous les leviers, suivant la position de l'axe de pivotement par rapport au bras ou bielle qui l'agite. La même figure fait comprendre les trois cas possibles. La bielle comporte souvent un fort ressort pour permettre le passage de corps très durs de dimensions excessives (morceaux de fer par exemple). En cas d'exagération, l'une des mâchoires se fend, accident regrettable quand c'est la mâchoire fixe et plus encore si c'est la mâchoire articulée, car alors il arrête la machine. Les vitesses vont de 200 à 300 tr/mn. L'angle d'ouverture des mâchoires doit dépasser l'angle de frottement du produit pour éviter qu'il ne soit projeté au dehors (18 à 20°).

Citons aussi le broyeur Karr, constitué par deux plateaux à broches parallèles tournant en sens inverse de façon que les deux cages s'emboîtent avec un écartement réduit. Le broyeur Vapart comporte un plateau analogue qui projette les matières contre les parois ; celles-ci les rejettent sur le deuxième plateau, et ainsi de suite. Ces broyeurs ne sont plus guère employés que dans des cas très spéciaux : croûtes de superphosphates, cristaux de nitrates, de chlorures, agglomérés par l'humidité, etc...

Tous ces appareils sont omnibus, ils n'ont fait l'objet d'aucune étude systématique, ce sont des broyeurs de principe restés à l'état primitif. Les suivants au contraire, complètement évolués, venus au jour depuis une trentaine d'année, constituent, concurremment avec les concasseurs et les giratoires comme dégrossisseurs, le matériel moderne vraiment adéquat à ce travail.

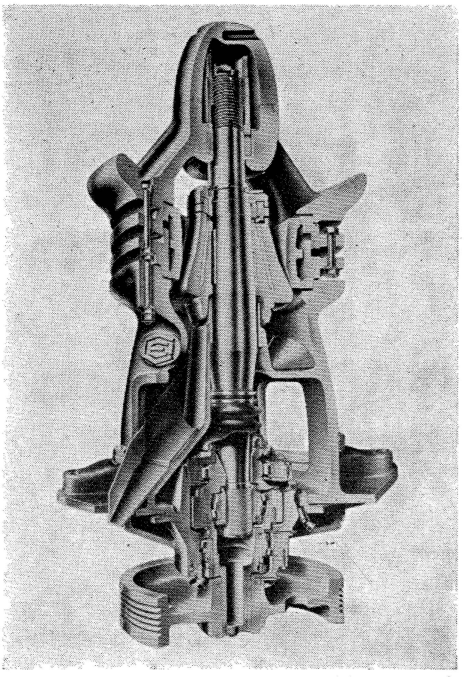
Broyeurs modernes. — Ils se rattachent aux principes déjà rencontrés, broyeurs à boulets, broyeurs à cylindres, broyeurs à pendules, broyeurs à meules.

On peut dès lors résumer dans le tableau ci-dessous le choix offert par la construction moderne :

I. — *Primaires :*
giratoires,
à mâchoires.

II. — *Intermédiaires :*
à cylindre,
à marteaux,
à noix,
à cage.

III. — *Finisseurs :*
à boulets,
à tubes,
à anneaux et galets,
à pendule.



(*Cliché Cie Entr. Ind.*)

FIG. IV-3. — Concasseur giratoire.

Le second type de broyeurs-préparateurs ou broyeurs primaires est le *concasseur giratoire.* Il ne permet pas de partir de blocs aussi gros que le concasseur à mâchoires, mais permet d'obtenir d'un seul coup des produits plus fins ; ainsi peut-il parfois servir de broyeur intermédiaire ou même finisseur.

Les concasseurs giratoires demandent à être construits d'une façon très robuste. La matière descend par gravité dans l'intervalle de deux troncs de cône concentriques dont l'un tourne ; prise entre eux, elle se casse, et le produit coule par une goulotte. On les règle par déplacement vertical du cône intérieur pour obtenir des morceaux plus ou moins fins. L'entraînement a lieu par engrenage ou par poulie. L'arbre vertical peut être suspendu par le haut ou reposer sur une crapaudine, parfois réglable par vis ou ressort ou même pression d'huile (fig. 3).

15 t de gros granit irrégulier peuvent être réduites en une heure en morceaux de 0,5 cm. Les pièces qui s'usent sont facilement remplaçables et peu coûteuses ; c'est le gravillonneur par excellence des travaux routiers. Outre le silex et le calcaire, on y passe aussi du gypse, du graphite, etc...

Revenant aux broyeurs-finisseurs, nous décrirons d'abord le *broyeur à boulets*, qui comprend une sorte de trémie conique à claire-voie dans laquelle sont entassés de gros boulets en acier de 15 à 20 cm de diamètre, pêle-mêle avec la matière à broyer, le tout entraîné dans un mouvement de rotation. Les chocs innombrables écrasent la matière qui tend à descendre à travers la couche de boulets et vient se tamiser contre la paroi constituée par des toiles (protégées par des barreaux de fer). Le fin les traverse, le gros descend à travers le trou central et revient se mêler à la matière fraîche. Ces broyeurs donnent d'assez bons résultats avec des matières de dureté moyenne comme les phosphates, les ciments. A titre d'indication, pour le phosphate, on peut obtenir 3 à 4 t/h avec 8 à 10 ch. Ils conviendraient bien aussi aux matières fortement abrasives, car l'organe sujet à usure, le boulet, est facile à remplacer et relativement peu coûteux parce que brut d'usinage.

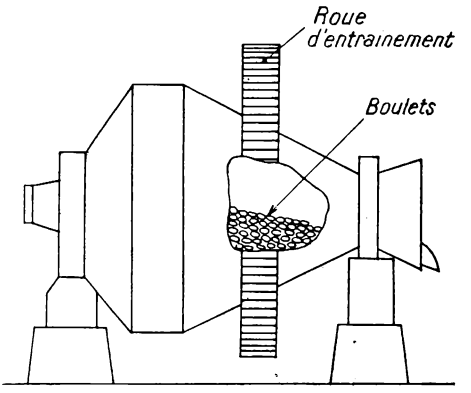


FIG. IV-4. — Broyeur à boulets Harding (schéma).

Beaucoup d'industriels apprécient le broyeur à boulets (ou le tube à boulets) pour l'écrasage fin, parce qu'il y a peu d'accidents et peu d'entretien. On peut y travailler la matière à sec ou humectée, et le mélange liquide-solide s'y homogénise bien (par exemple, en pharmacie : désinfectants, pâtes dentifrices, poudres). Dans les appareils simples, on charge, on broie, puis on vide et on recommence (cylindre Alsing). Dans les broyeurs plus perfectionnés (genre Harding), on peut réaliser une marche continue ; la disposition est alors conique. On alimente à un bout, parfois au centre par une vis, et la sortie a lieu à l'autre extrémité.

Pour le ciment, on emploie des tubes très longs, jusqu'à 15 m (de diamètre 1,5-2 m) avec revêtement en acier et boulets en fonte ou acier de 10-12 cm de diamètre. Un dégrossisseur a ramené le clinker à 1 ou 2 cm de diamètre. On produit d'autant plus que l'on tourne plus vite et en général plus fin, aussi la puissance exigée croît-elle très vite avec la vitesse.

Le volume des boulets est de 0,50 à 0,55 du total. Après usure, les boulets sont rejetés avec la matière broyée dont on les sépare facilement ; on en remet alors d'autres en tête.

En intercalant une ou plusieurs grilles formant des compartiments, on réalise un broyage par stades, et les boulets sont d'autant plus petits

qu'ils sont destinés à un compartiment devant écraser plus fin (c'est la caractéristique du tube Mill).

Les cercles de roulement qui portent ces tubes doivent être soigneusement usinés.

Dans le Harding, la forme conique de l'enveloppe réalise d'elle-même la répartition des gros et petits boulets entre l'entrée et la sortie sans que des compartiments soient nécessaires. On peut y passer des produits en présence de liquides. Le dispositif d'alimentation est une cuiller. Certains sont très férus de ce broyeur qui est effectivement simple et robuste ; mais il a le gros défaut d'être terriblement bruyant (fig. 4).

Ce défaut est peu ou prou celui de tous les broyeurs à boulets, qui font aussi beaucoup de poussière. Pour l'entraîner, on a mis d'abord une cheminée, puis un ventilateur et un récupérateur de poussières. En garnissant l'appareil de toiles de tamis, on s'expose à des engorgements qui obligent à des arrêts.

L'humidité entraîne des accidents de ce genre ; il vaut mieux se contenter d'une finesse moindre pour le Harding et lui adjoindre un tube finisseur.

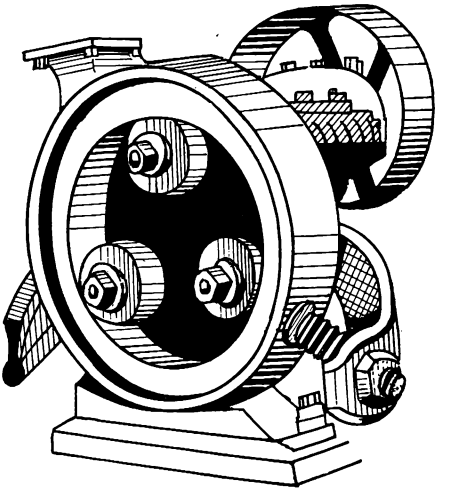


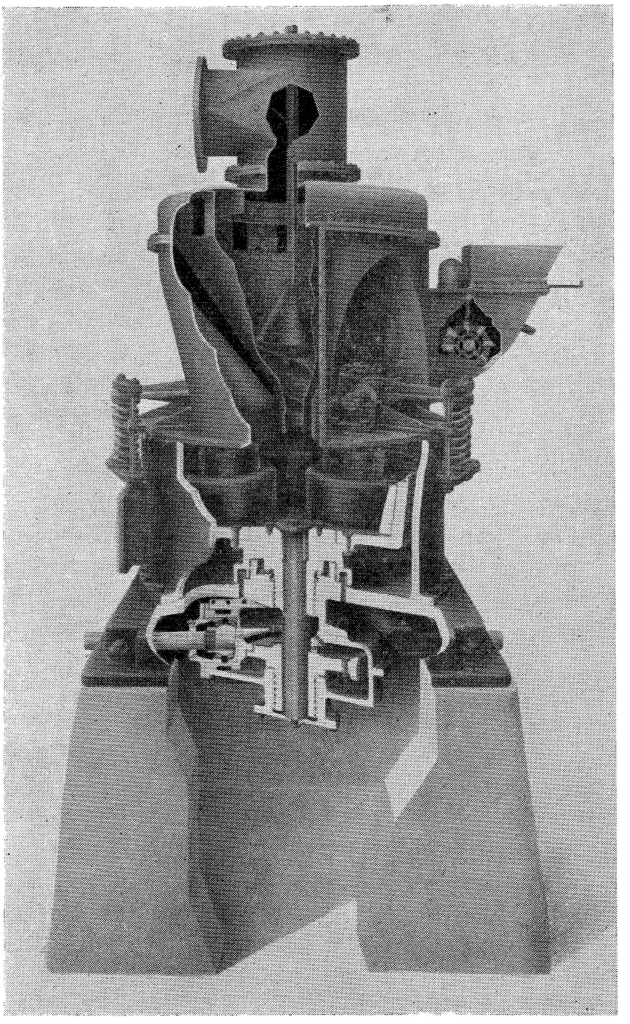
FIG. IV-5. — Broyeur Kent (ou Maxecon).

Il faut que la vitesse soit modérée pour ne pas prendre trop de puissance, mais suffisante pour que les boulets remontent et tombent sur le produit qui doit être broyé par les chocs et non par le frottement.

Le *broyeur américain Kent* ou son dérivé le *Maxecon* (différant seulement par la nature des coussinets des arbres) est au contraire du type à cylindres. C'était, il y a quelque 25 ans, le dernier cri, et il peut rendre encore d'excellents services, étant capable par exemple en phosphate de traiter 5 à 6 t/h avec un encombrement et une usure restreints. Puissance, 30 ch environ.

En principe, il comporte quatre cylindres, un anneau travaillant par sa face interne un peu concave et trois gros galets légèrement bombés. L'anneau est fou ; deux des galets sont simplement maintenus en contact avec lui par des ressorts ; le troisième, entraîné par la poulie, communique son mouvement à l'anneau par friction et celui-ci provoque à son tour la rotation des galets. Le tout est entouré d'une enveloppe, présentant de nombreuses parties amovibles pour les endroits sujets à usure, sur

laquelle sont fixés : les paliers du galet moteur, les articulations des chapes à ressort des autres galets, la trémie à une ou (mieux) à deux pentes introduisant la matière première dans l'engin, les pare-poussière, sortes de presse-étoupe pour la sortie des arbres (voir fig. 5).



(*Cliché Stein et Roubaix.*)

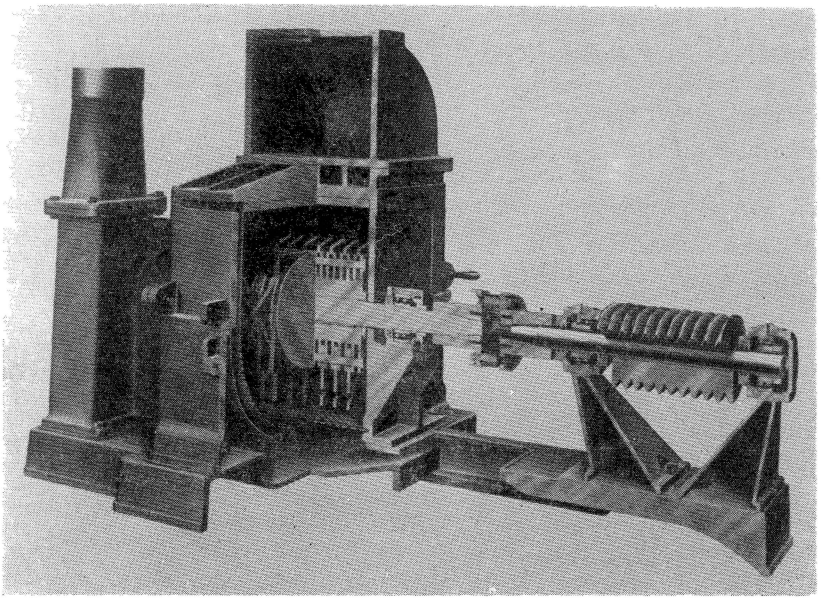
FIG. IV-6. — Broyeur Raymond.

Les ressorts sont munis de dispositifs de réglage permettant de moudre plus ou moins fin (la production horaire varie en sens inverse). Ce broyeur se monte sur des supports en bois pour atténuer l'effet des trépidations; tout cet ensemble en effet est assez peu mécanique, parce qu'il y a partout des jeux contrebalancés par des ressorts. En marche, il donne une impression d'incohérence, d'où la nécessité de ne pas avoir une fixation rigide.

Assez bruyant (quoique moins que le Harding), ce broyeur donne d'assez bons résultats, même avec des matières relativement dures telles que minerais de fer par exemple. Il y en a beaucoup en service dans le monde entier. Remarquons-y l'application de nos principes généraux : il est compliqué, mais il suffit de surveiller la distribution de la trémie. Le principe d'économie se retrouve dans l'emploi des parties amovibles, le principe

d'évolution dans le fait qu'il constitue une grosse unité par rapport aux meules.

Le *broyeur Griffin* est un broyeur à pendules. On appelle ainsi une variété de broyeurs à cylindres qui utilisent la force centrifuge. La paroi de l'auge sur laquelle se fait le broyage est presque verticale, et les cylindres qui roulent sur elle sont appliqués par la force centrifuge. A cet effet, ils tournent autour d'axes verticaux, attachés par une espèce de cardan à des bras horizontaux, ceux-ci tournant eux-mêmes comme les pointes



(*Cliché Gondard.*)

FIG. IV-7. — Broyeur Gondard (ouvert).

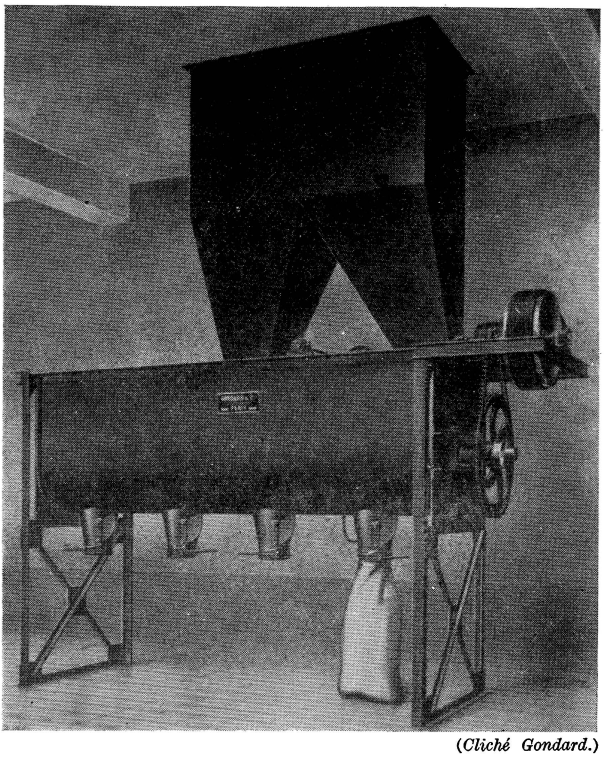
d'une étoile autour d'un axe principal vertical. Les axes secondaires ont ainsi une sorte de translation circulaire accompagnée d'une oscillation pendulaire.

Le *broyeur Sturtevant* est presque identique, mais il se construit aussi avec l'anneau à axe horizontal ; au lieu de l'action combinée de la pesanteur et de la force centrifuge, ce sont alors des ressorts qui appliquent les pendules sur l'anneau.

Il est difficile de savoir si ces broyeurs auraient encore été susceptibles d'améliorations, tant ils paraissaient perfectionnés, puisque, le problème posé par l'industrie s'étant trouvé modifié, les recherches n'ont pas été poussées dans ce sens. Pour un grand nombre d'applications, charbon, ciment, fabrique d'engrais, on s'est aperçu en effet du très gros intérêt

qu'il peut y avoir à broyer à un degré de finesse inusité auparavant ; tout le problème s'est donc trouvé à reprendre et ainsi est sorti le pulvérisateur Raymond. C'est, semble-t-il, le problème du charbon pulvérisé qui l a fait naître, mais il a trouvé ensuite d'autres applications.

Le *broyeur Raymond* (construction Stein et Roubaix) est un broyeur à pendules perfectionné : 1° par la combinaison avec le séparateur à air ; 2° par l'adjonction de socs destinés à brasser la matière non broyée. On étudiera plus loin le séparateur à air ; mais, avec le système Raymond, le courant d'air agit dans le broyeur même ; il élimine rapidement et exclusivement les parties fines, ce qui contribue à son aptitude à broyer pour des finesses extrêmes. En outre, les parties non broyées sont projetées par les socs qui les ramènent à la partie broyante en les prenant sous un galet pour les faire retomber devant le galet suivant (voir fig. 6). Ce fut longtemps la force centrifuge qui appliquait les galets pendulaires contre l'anneau. Depuis peu, on ajoute des ressorts.



(*Cliché Gondard.*)

FIG. IV-8. — Broyeur Gondard (mise en sacs).

Citons encore le *broyeur Gondard*, constitué par trois arbres horizontaux autour desquels tournent, avec beaucoup de jeu, les bras d'un certain nombre de marteaux que la force centrifuge projette dans une direction radiale et qui, pour ne pas se heurter, balayent des plans en quinconces.

Ce broyeur, qui tourne à très grande vitesse (jusqu'à 4 000 tr/mn), réduit en très fines poussières des matières relativement grosses, mais pas trop dures.

Il est combiné avec un aspirateur et un cyclone qui entraîne, sépare et débite le fin à une distance variable du broyeur.

Enfin ce broyeur possède une flasque à charnière, ce qui permet de

l'ouvrir très facilement. On peut l'utiliser pour des sels, des déchets organiques, etc. (fig. 7 et 8). Les *broyeurs Forplex* et *Cléro* sont analogues (fig. 9).

Comme broyeurs dérivant du principe des meules, on peut citer le *broyeur Lösche* et le *broyeur Moritz*, qui sont très voisins ; sur une sorte de plateau, ou assiette roulent trois cylindres, le tout en acier dur ; des

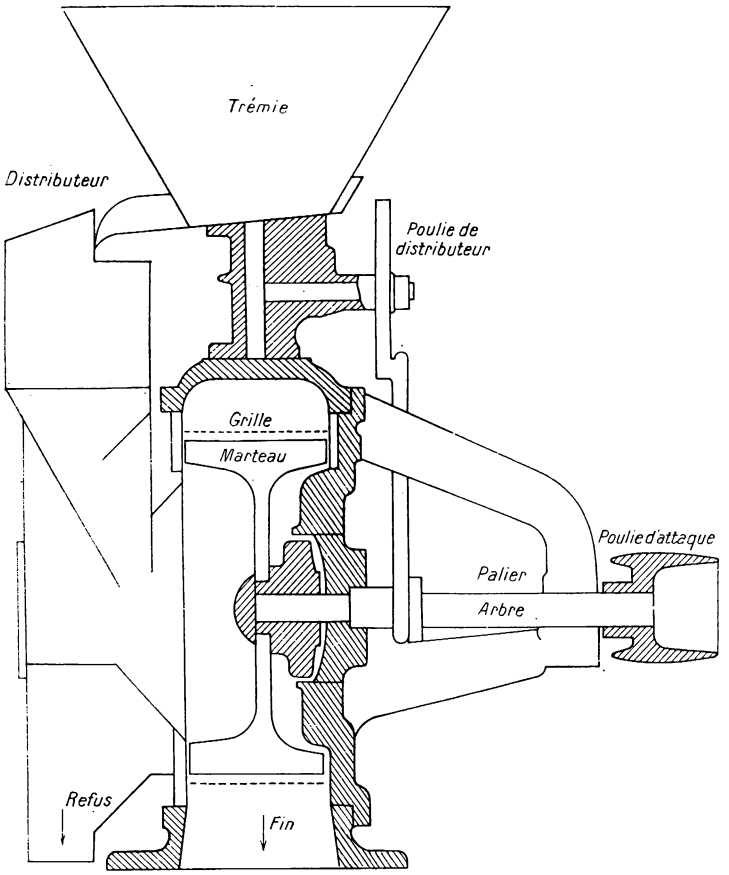
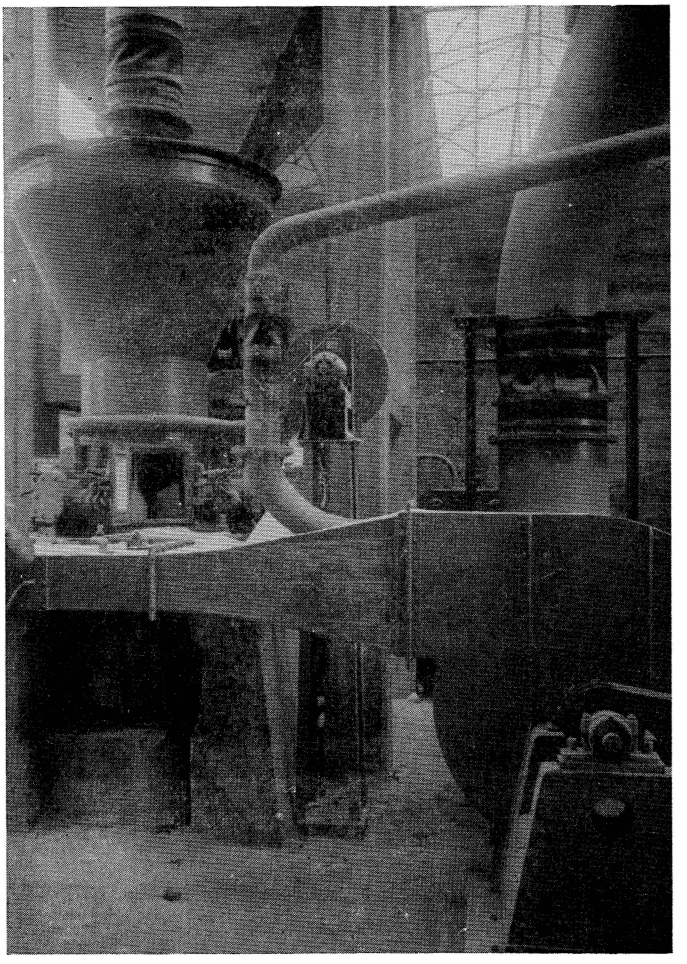


FIG. IV-9. — Schéma d'action du broyeur Forplex.

ressorts (ou des barres de torsion, système Moritz) contribuent à appliquer, mais avec une certaine élasticité, les cylindres sur le plateau ; des socs ramènent la matière qui s'écarterait ; enfin un dispositif de séparation par le vent, en circuit fermé (avec le seul renouvellement nécessaire pour que l'humidité ne s'accroisse pas indéfiniment), confère à ces broyeurs à peu près les mêmes avantages que ceux du Raymond. On s'est surtout préoccupé de sortir, dans toute la mesure du possible, les organes méca-

niques, paliers, roulements, etc., de l'atmosphère poussièreuse et humide où s'effectue l'opération proprement dite du broyage. En remplaçant le courant d'air par un courant de gaz neutre, azote par exemple, on peut traiter le soufre avec ces broyeurs (fig. 10).



(Cliché Moritz.)

FIG. IV-10. — Broyeur Moritz (type BG 8 ou BG 12).

Nous ne ferons que mentionner un broyeur breveté que nous avons vu en Algérie : composé d'un rotor de ventilateur renforcé en acier au manganèse, tournant à 4 500 et même 5 000 tr/mn et projetant l'air et la matière mélangés sur une aube fixe où le minerai se broie par choc, il résoud, comme le Raymond, le problème de broyer dans un courant d'air pour

lutter contre l'effet de l'humidité. Une partie de l'air et le fin sont évacués, l'autre partie de l'air et les morceaux encore lourds retournent à l'alimentateur. Nous l'avons vu utilisée avec succès pour des minerais très durs : blendes, galènes et chalcopyrites.

Le broyeur *Lincally* est une application des effets de la cavitation : la matière passe à travers une sorte de cage d'écureuil formant ventilateur et tournant à une vitesse telle que la cavitation entre en jeu ; ce phénomène essentiellement tourbillonnaire et irrégulier donne naissance à des variations de pression considérables dont le siège se déplace constamment et qui font éclater les grains de matière, d'où une finesse de l'ordre de quelques microns.

Nous avons noté la tendance de l'industrie à la spécialisation du matériel ; c'est ainsi que les broyeurs que nous venons d'étudier ont été mis au point pour les matières premières normalement employées de nos jours. Quand on est amené à user de matières peu communes, on a parfois de gros ennuis (cas des craies phosphatées que l'on a voulu utiliser à nouveau pendant les guerres).

Certaines industries ont même créé des appareils tout à fait spéciaux, combinant à la fois le broyage et le tamisage ; nous y reviendrons après avoir étudié cette dernière opération.

Les broyeurs étaient tout particulièrement intéressants à étudier en détail, d'abord parce qu'ils sont très répandus dans l'industrie chimique, mais aussi parce que nous y avons trouvé un excellent exemple d'évolution du matériel chimique, présentant même dans son histoire une révolution, du fait de la modification subite du problème pour une raison extérieure à la question propre du broyage, savoir la recherche de finesses inusitées jusque-là. Les appareils que nous avons décrits sont couramment employés pour les minerais, les ciments, les phosphates, les couleurs, l'ocre, la baryte, le lithopone, etc.

Cette opération est grosse consommatrice de force et il n'est pas rare que, dans une usine chimique, cet atelier soit à ce point de vue le principal. Ainsi s'expliquent tous les efforts faits pour le perfectionner, d'autant plus que, souvent, les matières ont subi à la mine un premier traitement dont le coût s'incorpore (et dans quelle mesure !) au prix d'achat. C'est cette sujétion qui s'oppose, nous le verrons, au développement du flash-roasting[1] dont les brûleurs à charbon pulvérisé, si répandus de nos jours, ont donné l'idée. Mais le charbon est une matière assez tendre, alors que les minerais métalliques sont parfois très durs.

Nous disons « parfois » parce que des minerais mélangés peuvent présenter des plans de clivage qui facilitent l'opération. Traités ensuite, pour séparer les divers minerais élémentaires, par des procédés dont il sera parlé plus loin, ils peuvent fournir à des prix acceptables des matières

(1) Ou du flash smelting.

fines, quoique très dures en elles-mêmes (pyrite dite de flottation par exemple). C'est ainsi que les sujétions du broyage à la mine se répercutent sur les industries de traitement.

B. — SÉPARATION

Nous serons plus brefs sur le tamisage, qui est un problème de séparation : l'évolution y est beaucoup moins nette. Le prix des engins et leur consommation de puissance étant moindres, on s'y est beaucoup moins attaché. Il faut distinguer deux séries d'appareils, reposant sur deux principes différents : le *tamisage* proprement dit avec les appareils rotatifs ou à secousses et les *séparateurs à vent.*

Il peut être fait de la séparation sélective lorsque les divers calibres de grains ont des compositions ou des richesses différentes.

A. **Tamisage.** — Le tamis est essentiellement une cage cylindrique, enveloppée d'une toile généralement métallique, le plus souvent inclinée et tournant autour de son axe. Le mélange broyé arrive par l'extrémité supérieure ; aux environs du centre, la moulure fine traverse la toile et tombe sous le tamis ; le refus sort par l'extrémité inférieure du cylindre et retourne au broyeur. Tel est le tamis rotatif.

Le tamis à secousses prend un peu plus de puissance, mais il permet d'employer des toiles posées à plat et légèrement inclinées, d'où la possibilité, avec une maille un peu plus large, de séparer plus fin. La dimension maximum des éléments traversant la toile est fixée par une perpendiculaire à la direction du mouvement des grains, qui est vertical ; elle est égale à la projection horizontale de l'écartement de deux fils, c'est-à-dire $E \cos i$, donc inférieure à E.

Un excentrique secoue la toile, qui est articulée à sa partie inférieure. Avec un tamis de 35 mailles au pouce, incliné à 45°, on peut par exemple séparer des grains passant juste au tamis horizontal de 80 mailles.

a) **Mesure de la finesse.** — C'est l'occasion d'insister sur la question des mailles et tamis. Cette question, théoriquement simple, s'est trouvée compliquée dans la pratique par suite de l'emploi d'unités différentes. Il est très important d'en connaître les principes, tout au moins pour prendre garde et éviter des ennuis.

L'usage, pour préciser la finesse d'un mélange broyé, est d'indiquer la proportion de ce mélange qui ne passe pas à travers un tamis bien déterminé.

Une première incertitude est la suivante : soient deux tamis I et II, le tamis II ayant deux fois plus de mailles que le tamis I, et deux moutures A et B d'une même matière. Si A donne 5 % de refus au tamis I et B 10 %,

TABLEAU I. — **Standardisation des tamis.**

Norme britannique (B.S.S. 410-1931)				Norme Internationale				Norme américaine				Norme française (A. F. N. O. R.)			Norme allemande (D. I. N. 1171)					
Tamis	Ouverture nominale		Surface %	Tamis	Ouverture nominale		Surface %	Tamis	Ouverture nominale		Surface %	Tamis	Ouverture nominale		Avant 1934		Après 1934	Ouverture nominale		Surface %
N°	pouces	mm		N°	pouces	mm		N°	pouces	mm		N°	pouces	mm	Tamis N°	Mailles par cm²	Tamis N°	pouces	mm	
300	0,0021	0,053	41	200	0,0025	0,063	25,0	325	0,0017	0,044	30,1	17	0,0015	0,040	100	10,000	0,060	0,0024	0,060	36,0
240	0,0026	0,066	38	150	0,0033	0,084	24,5	270	0,0021	0,053	32,2	18	0,0019	0,050	80	6,400	0,075	0,0030	0,075	36,0
200	0,0030	0,076	36	120	0,0042	0,107	25,4	230	0,0024	0,062	32,7	19	0,0024	0,063	70	4,900	0,090	0,0035	0,090	38,5
170	0,0035	0,089	35	100	0,0050	0,127	25,0	200	0,0029	0,074	33,6	20	0,0031	0,080	60	3,600	0,100	0,004	0,100	36,7
150	0,0041	0,104	37	90	0,0055	0,139	24,5	170	0,0034	0,088	34,0	21	0,0039	0,100	50	2,500	0,120	0,0047	0,120	36,0
120	0,0049	0,124	35	80	0,0062	0,157	24,6	140	0,0041	0,105	34,3	22	0,0049	0,125	40	1,600	0,150	0,0059	0,150	36,0
100	0,0060	0,152	36	70	0,0071	0,180	24,7	120	0,0049	0,125	34,9	23	0,0063	0,160	30	900	0,200	0,0079	0,200	36,7
85	0,0070	0,178	35	60	0,0083	0,211	24,8	100	0,0059	0,149	35,5	24	0,0078	0,200	24	576	0,250	0,0098	0,250	35,4
72	0,0083	0,211	36	50	0,0100	0,254	25,0	80	0,0070	0,177	35,8	25	0,0098	0,250	20	400	0,300	0,0118	0,300	36,0
60	0,0099	0,251	35	40	0,0125	0,347	25,0	70	0,0083	0,210	36,2	26	0,0124	0,315	16	256	0,400	0,0157	0,400	39,1
52	0,0116	0,295	37	30	0,0166	0,421	24,8	60	0,0098	0,250	36,6	27	0,0157	0,400	14	196	0,430	0,0169	0,430	36,7
44	0,0139	0,353	38	20	0,0250	0,635	25,0	50	0,0117	0,297	37,5	28	0,0196	0,500	12	144	0,500	0,0196	0,500	35,4
36	0,0166	0,422	36	16	0,0312	0,792	24,9	45	0,0138	0,350	37,9	29	0,0248	0,63	10	100	0,60	0,0236	0,60	36,0
30	0,0197	0,500	35	12	0,0416	1,056	24,9	40	0,0165	0,420	39,4	30	0,0315	0,80	8	64	0,75	0,0295	0,75	36,0
25	0,0236	0,599	35	10	0,0500	1,270	25,0	35	0,0197	0,500	40,1	31	0,0393	1,00	6	36	1,00	0,0393	1,00	36,7
22	0,0275	0,699	36	8	0,0620	1,574	24,6	30	0,0232	0,590	41,1	32	0,0492	1,25	5	25	1,20	0,0473	1,20	36,0
18	0,0336	0,853	36	5	0,1000	2,540	25,0	25	0,0280	0,71	43,2	33	0,0630	1,60	4	16	1,50	0,0590	1,50	36,0
16	0,0395	1,003	40					20	0,0331	0,84	44,5	34	0,0787	2,00	—	—	2,00	0,0787	2,00	44,4
14	0,0474	0,204	44					18	0,0394	1,00	45,6	35	0,0984	2,50	—	—	2,50	0,0984	2,50	51,0
12	0,0553	1,405	44					14	0,0555	1,41	48,7	36	0,1240	3,15	—	—	3,00	0,1180	3,00	51,0
10	0,0660	1,676	44					12	0,0661	1,68	50,2	37	0,1570	4,00	—	—	4,00	0,1570	4,00	51,0
8	0,0810	2,057	42					10	0,0787	2,00	52,5	38	0,1970	5,00	—	—	5,00	0,1970	5,00	51,0
7	0,0949	2,411	44					8	0,0937	2,38	54,6				—	—	6,00	0,2360	6,00	49,8
6	0,1107	2,812	44					7	0,1110	2,83	57,0									
5	0,1320	3,353	44					6	0,1320	3,36	58,9									
								5	0,1570	4,00	61,0									
								4	0,1870	4,76	62,3									

A sera réputé plus fin. Mais il pourra arriver que, au tamis II, *A* donne 30 % de refus et *B* 20 % seulement ; le résultat sera donc inversé en changeant de tamis. Pratiquement, par exemple, un ciment qui donne 10 % de refus au tamis 200 doit donner 0 au tamis 30, mais pourrait y donner 5 % s'il contenait quelques gros blocs et, dans ce cas, il serait de qualité inférieure, car ces gros blocs sont absolument sans valeur.

Si l'on prend trois tamis échelonnés avec des nombres de mailles par unité variant comme 1-1,1 et 1,2, les refus d'une matière bien broyée doivent être de 0,5 et 10 % par exemple. C'est du moins l'échelle que l'on devrait donner, mais en pratique on ne donne un pourcentage qu'à un seul tamis. Si l'on fait des essais de fabrication sérieux, pour une mise au point par exemple, il faut toujours vérifier au moins à trois tamis.

Une deuxième incertitude provient de la définition de la maille. Il existe de nombreuses séries : la série américaine, dite Standard, définie par le nombre de mailles au pouce américain de 25,4 mm (le pouce français est de 27,7), mais sans aucune règle pour le diamètre du fil ; pourtant, si celui-ci croît, le vide existant entre deux mailles diminue, quoique le nombre de mailles à l'unité ne varie pas (et inversement). Dans la série française intervient le pouce français de sorte que, au tamis américain à 99 mailles correspond le français à 86. En outre, le diamètre du fil est de 12, 16 ou 20, de sorte que le vide varie de 0,177 à 0,147 mm alors qu'il est en moyenne de 0,173 dans la série américaine. Ces différences, quoique peu considérables, peuvent amener des discussions sans fin entre deux laboratoires opérant contradictoirement avec des tamis de même numéro, mais d'origine différente.

b) **Détails sur les tamis.** — Il est évident que, plus une toile comporte de vides, moins elle possède de résistance mécanique qui pourtant est nécessaire à cause du poids des matières à porter, sans compter les chocs ni le frottement (qui est une cause d'usure notable).

Pour le tamisage très fin, dit blutage, les toiles de soie sont très employées. On les fixe sur le cadre par des clous ou des boulons et, pour éviter les amorces de déchirure, on replie le tissu sur les bords et on le renforce souvent d'une ganse de coton ou d'une bande de caoutchouc.

Les toiles métalliques en acier (galvanisé, étamé ou non) et en cuivre (ou laiton, ou bronze phosphoreux) sont courantes. On a essayé de les recouvrir d'une mince couche de caoutchouc. Elles peuvent présenter une grande finesse (fig. 11-2).

Le tissage s'effectue de façon à laisser assez de vides, suivant le procédé de la toile « tissée au carré », mais avec des numéros fins pour la trame et de plus gros pour la chaîne ; on atteint ainsi 120 mailles au pouce.

Pour faire mieux encore, il faut passer le fil de trame au-dessus, puis au-dessous, de deux fils de chaîne à la fois ; mais les vides sont alors irréguliers (voir fig. 11-1).

Pour la soie, les fabricants suisses (fig. 11-3), si l'on en croit les vieux auteurs, ont été des précurseurs et restent encore les plus habiles ; leur procédé de fabrication est un peu différent. Le fil de chaîne est tordu après chaque passage du fil de trame dans les tissus les plus grossiers ; dans les tissus plus fins, un fil de chaîne sur deux reste simple. Pour

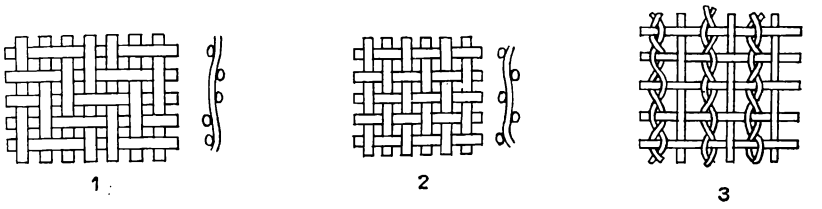


FIG. IV-11. — Diverses mailles de tissus pour tamis.

étudier ces toiles, il est nécessaire de les projeter sur un écran en grossissant par une lentille appropriée l'image obtenue.

Pour un criblage grossier, on peut choisir entre les toiles métalliques à grosses mailles (on va jusqu'à 2 cm de vide) ou les tôles à perforation ronde ou ovale. Quand on craint que la proportion de vide compromette la solidité, on peut leur donner une certaine trempe.

A première vue, un morceau long et mince comme une aiguille doit pouvoir passer dans un trou rond très petit ; en fait, c'est là un cas très rare et, pour tamiser une matière de ce genre, il faut utiliser une perforation allongée.

On fait aussi des tamis métalliques ou en tissu avec de loin en loin quelques fils de renfort plus gros ; leur saillie étant parfois une cause de bourrage, il faut l'éviter ou la placer à l'envers.

La *claie* est un simple cadre, garni d'une série de fils ou d'une toile, que l'on incline à 50 ou 60° suivant le cas au moyen d'une jambe de force et sur laquelle on projette la matière à la pelle. Si celle-ci est cassante (charbon par exemple), il faut incliner la *claie* presque à la pente du talus naturel (voir fig. 12).

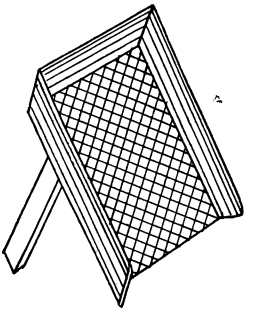


FIG. IV-12. — Claie.

On utilise aussi des claies pour agir par brossage de la matière afin de la forcer à passer (couvercle dans le cas de poussières à éviter) ou dans le même but, en y frappant de petits coups.

Comme tamis mécaniques, on a d'abord le *Trommel*, tambour cylindrique en tôles perforées, parfois dégressives, pour séparer d'abord le très fin, puis le moyen, le demi-gros, etc. On incline l'axe de 5 à 7° et on fait tourner lentement (20 à 30 tr/mn). Le diamètre varie de 0,75 à 2 m et la longueur peut atteindre 10 m. Les trommels étant lents consomment

peu de puissance ; on indique de 1 à 2 ch pour 1 m de diamètre et 1 à 2 m de long (fig. 13).

Un courant d'eau active le travail et peut concourir au lavage s'il est requis (sables et graviers, minerais).

Les bluteries sont au contraire destinées aux matières bien sèches. Une cage, ronde ou hexagonale, garnie de toiles, tourne dans une enceinte en général bien close à cause des poussières. Le tamis hexagonal a peu de rendement car le plan bas seul y travaille ; la cage cylindrique est plus active.

Outre l'inconvénient des poussières, les bluteries encourent le reproche de craindre beaucoup l'humidité, ne serait-ce que celle de l'air, après un arrêt prolongé ; munies d'une brosse métallique fixe, elles se nettoient assez bien d'elles-mêmes.

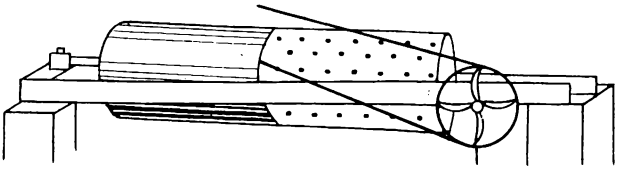


FIG. IV-13. — Trommel.

On n'y voit rien, à cause de l'enveloppe et de la poussière ; et, comme on n'emploie que des toiles fines, fragiles, il se crée des trous dont l'effet nuisible se prolonge parfois longtemps. Il faut donc faire souvent des prélèvements et des vérifications sur ces prélèvements.

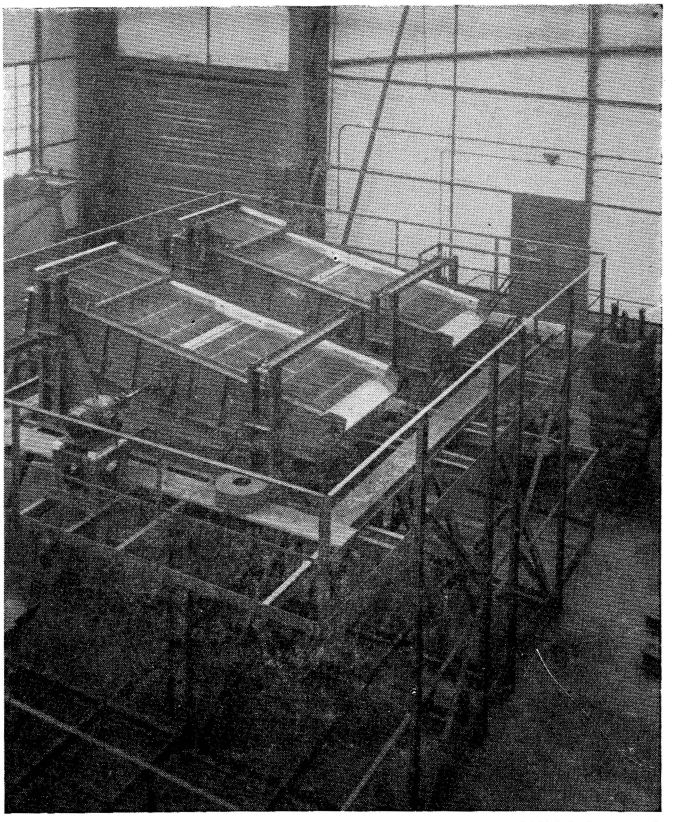
En plaçant une vis au bas de l'enveloppe pour recueillir et évacuer la matière, on réalise un appareil continu.

D'après M. Cam. Roches, les angles de talus des principales matières sont :

Pour charbon pulvérisé	16°
— anthracite (morceaux de 5,5 cm)	27°
— charbon bitumineux (morceaux de 5,5 cm)	35°
— sable, minerais écrasés	34°
— phosphate dégrossi	38°
— cendres, minerais tendres	40°
— phosphate livré par les mines	42°
— blé	48°

Pour les matières extrêmement fines, ciment, phosphate (broyé au tamis 300), etc., cet angle devient très petit et imprécis. Lorsque le mouvement est amorcé, il continue et ne s'arrête que pour un angle de quelques degrés ; au contraire, au repos, il peut se maintenir longtemps plus raide. On nomme *schlammes* des matières ultra-fines qui coulent comme des liquides et sont très difficiles à manipuler.

Avec les tamis à secousses, on arrive souvent à superposer dans un même bâti des tamis plans légèrement inclinés, avec ressort, que l'on



(*Cliché Comessa.*)

FIG. IV-14. — Tamis à secousses.

Installation de triage d'engrais et de super-phosphates de la Société Industrielle d'acide phosphorique et d'engrais, Sfax (Tunisie) :
débit horaire : environ 50 t
granulation : 0,2 mm ; 2,5 mm
plus grand que : 5 mm
2 tamis vibratoires : longueur : 3,900 mm environ
largeur : 1,500 mm —
2 tamis vibratoires : longueur : 4,800 mm environ
largeur : 1,500 mm —

agite par came ou excentrique : la matière subit ainsi plusieurs tamisages successifs sur une même verticale (voir fig. 14).

Ils peuvent aussi être un peu décalés, avec des pentes alternant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Le gros suit ainsi un parcours en tobog-

gan, alors que le fin est éliminé à chaque étage par un couloir perpendiculaire. On a parfois rendu les fils des tamis indépendants pour qu'ils entrent eux-mêmes en vibration. Néanmoins le plus grand progrès a consisté en la vibration pneumatique ou électrique, d'une périodicité beaucoup plus courte (10 à 20 fois) que celle des secoueurs à caisse. Hummer va jusqu'à 30 par seconde. Sinex, Comessa en France, et Utard, emploient aussi des fréquences élevées.

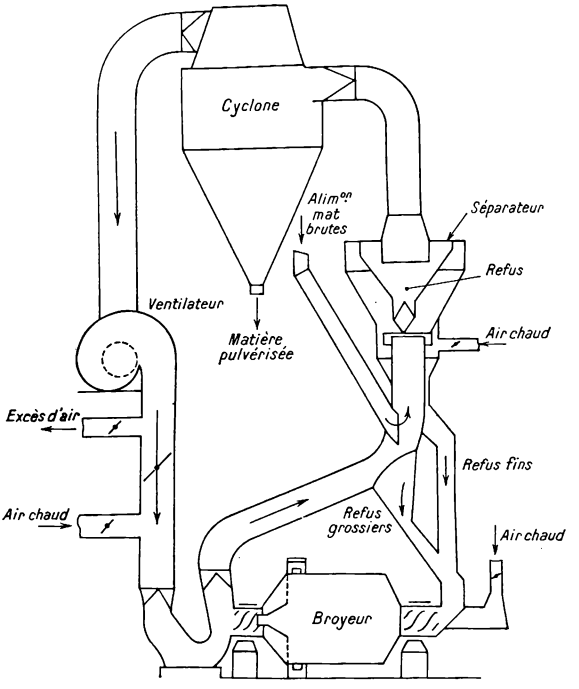


FIG. IV-15. — Séparateur à vent (ensemble).

Les plus gros morceaux sautent en l'air et font office de marteau ; on arrive même à passer les matières humides. Quelquefois, on dispose des boulettes de caoutchouc qui font le même office.

B. **Séparation par le vent.** — Beaucoup de matières chimiques sont un peu collantes, ce qui constitue une très grosse difficulté pour le tamisage. Le tamis à secousses, avec ses mailles plus larges, est une première amélioration ; mais la solution est surtout dans l'emploi du séparateur à vent. Celui-ci évite aussi l'inconvénient des toiles qui se perçent et laissent passer des blocs sans qu'on s'en aperçoive, comme il a déjà été expliqué.

Tout autre est leur principe. Nous parlerons des systèmes de triage par densité et de lavage, qui procèdent de la même méthode avec l'eau comme fluide. En agitant une matière broyée dans un violent courant d'air, le fin sera entraîné à l'état de poussière en suspension dont il suffira de provoquer le dépôt.

Sturtevant en a été le premier spécialiste, imité ensuite par presque tous les fabricants de broyeurs.

En pratique, il y a deux difficultés : il faut éviter la formation de nuages de poussières ; mais, quand on veut faire passer tout le fin en nuage, c'est aussi fort difficile.

Il en est de même quand on veut le faire déposer entièrement. En effet, la production d'un courant d'air très violent exige déjà beaucoup de puissance ; et le dépôt, nécessitant des chambres de détente, des chicanes, même des filtres qui opposent une grande résistance, est également une cause importante d'absorption de puissance.

Parmi les dispositifs employés, le plus commun est le cyclone, réservoir cylindrique, terminé à la base par un cône où l'air arrive tangentiellement et à grande vitesse ; la détente et les chocs contre la paroi provoquent le dépôt. On emploie aussi les plaques perforées à chicane, analogues à l'appareil Pelouse des usines à gaz décrit dans tous les traités de chimie élémentaire, et les manches filtrantes en toile, comme les filtres Beck et Seth (semblables, sauf que dans l'un le courant traverse les manches de l'intérieur à l'extérieur tandis que dans l'autre c'est l'inverse). Des arbres à cames les secouent périodiquement.

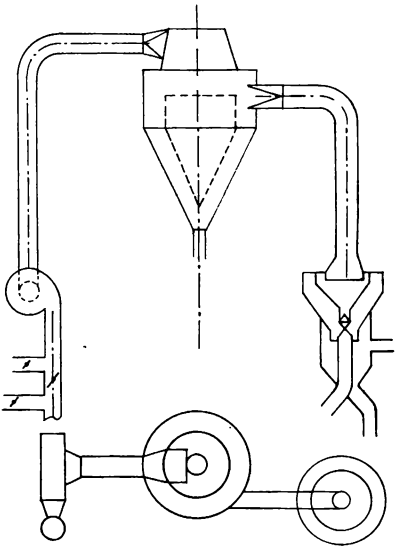


Fig. IV-16. — Séparateur à vent (détails).

Le dernier en date est le séparateur à vent combiné avec ventilateur dans une sorte de cyclone conique (voir fig. 15 et 16). Une trémie fait déboucher la matière au centre sur un disque tournant ; la base tourne aussi. On règle les vitesses relatives suivant le produit désiré. Le gros est projeté contre la paroi extérieure et se rassemble au bas du cône. Le fin, aspiré par le ventilateur, est rejeté encore plus au dehors dans l'espace annulaire compris entre les deux cônes. Deux tuyaux recueillent les deux matières. L'air repasse par le ventilateur, pour éviter des pertes. C'est la disposition adoptée avec les broyeurs Raymond ou Loesche.

Signalons, à propos de cette étude du broyage et du tamisage, une différence dans la contexture des grains de matière. Le tamisage procède à une sorte de tréfilage, les grains se polissent par le frottement et se rapprochent de la sphère théorique. Au contraire le broyage opère surtout par percussion, sauf dans certains cylindres, et fait éclater les gros morceaux. Cette différence se vérifie au microscope et peut avoir de l'importance pour les traitements ultérieurs, les grains irréguliers étant beaucoup plus facilement mouillés par les liquides. Pour la fabrication du superphosphate, le phosphate simplement tamisé est beaucoup plus long à réagir. De même pour la prise du ciment pour lequel on a créé, rien

qu'en utilisant cette particularité, des qualités spéciales répondant à certains besoins.

Cette différence est moins sensible avec les séparateurs à vent ; en outre ces derniers peuvent enlever la poussière à mesure qu'elle se forme et augmenter ainsi le rendement du broyeur si le vent agit dans le broyeur lui-même. Ils résolvent en même temps le problème du transport.

Un des avantages des dispositifs Raymond et Gondard et des Loesche-Moritz, avantage qui contribue beaucoup à leur intérêt, réside précisément dans l'aspiration dans le broyeur lui-même et le transport pneumatique des fines. En revanche la consommation de puissance y est très élevée et ils n'auraient probablement pas triomphé si ne s'était pas présenté le problème des très grandes finesses.

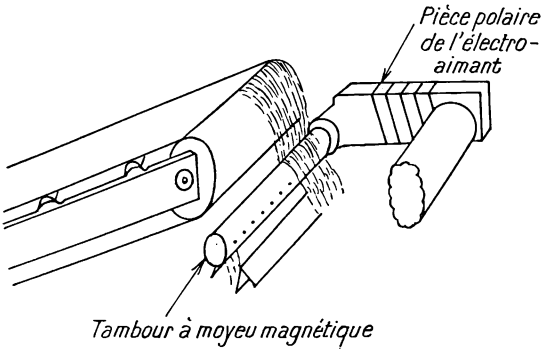


FIG. IV-17. — Schéma d'un séparateur magnétique.

Les particules normales glissent sur le tambour magnétique et poursuivent leur trajet. Les particules métalliques y adhérent et en sont détachées par le couteau (dont on aperçoit la tranche) lorsqu'elles le rencontrent, dans la rotation du tambour.

Par lui-même, le Raymond est un des premiers exemples en date de la combinaison du broyeur et du séparateur. Ainsi que nous l'avons dit, certaines industries évoluent nettement dans ce sens. Signalons par exemple, pour le ciment, les broyeurs-tamiseurs Candlot.

On peut dire que, pour cette matière, le broyage est peu de chose et le tamisage l'essentiel, de sorte que le tamis tend à absorber le broyeur. On a commencé par le broyeur à boulets ; en Allemagne, on a employé des Kent; on tend vers le tube broyeur-tamiseur où les premiers compartiments comportent des boulets et les suivants sont tapissés de tamis. Certains ont des compartiments de broyage successifs avec des boulets, puis des galets de silex ou analogues de plus en plus petits. Mais on commence à appliquer aussi à ce problème le broyeur Loesche.

C. **Séparation électrique.** — Un problème accessoire de séparation a été posé par la nécessité d'éliminer, dans les masses devant aller à des broyeurs, les objets ou déchets métalliques qui peuvent s'y trouver mélangés et causeraient de graves dégâts aux organes ultérieurs. L'idée est venue aussitôt de profiter de leurs propriétés magnétiques, dont les minerais, roches, klinkers sont dépourvus.

Le courant de matières qui s'écoule comme une sorte de ruisseau est soumis à l'action d'un tambour qu'il effleure et ce tambour métallique, inclus dans le circuit magnétique d'un électro-aimant, attire les parties métalliques qui s'y collent ; dans la suite de la rotation du tambour, un couteau les détache et les évacue en dehors du courant (fig. 17).

Ce dispositif, connu depuis longtemps, tend à se transformer en un procédé de triage méthodique : parmi les particules de minerai réduit en poudre fine, les unes sont légèrement magnétiques, les autres ne le sont pas, d'où un procédé purement physique de séparation qui se développe rapidement aux U. S. A. Parmi les gîtes métalliques, les uns sont assez purs pour ne nécessiter qu'un triage simple d'avec leur gangue ; ce sont à peu près les seuls qu'on exploite dans les pays neufs et pauvres en ressources (Afrique, Asie, colonies en général) ; beaucoup plus nombreux sont les gîtes mixtes que l'on dédaigne dans ces contrées, mais qui, provenant d'un pays industriel comme les U. S. A., valent la peine d'être traités. De cette situation économique est née toute l'industrie du lavage et de la flottation dont nous parlerons plus loin.

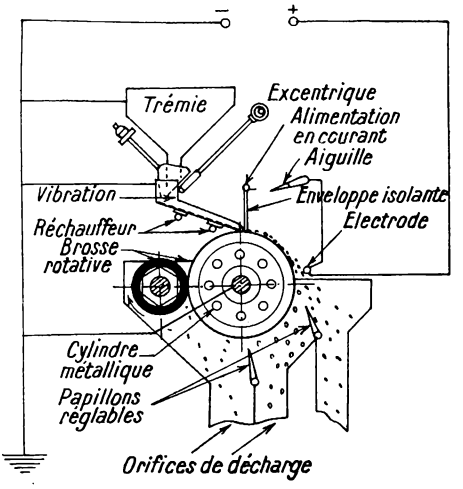


FIG. IV-18. — Séparateur électrostatique.

Le triage magnétique en est comme le premier stade, mais on fait aussi du triage électrostatique. On peut avoir ainsi un tambour positif et un négatif qui trient par attraction deux espèces différentes de particules, tandis qu'un troisième, déviant les neutres, peut encore leur faire suivre un trajet différent (voir fig. 18).

A titre d'indication, voici quelques données numériques (tableau 1).

Force d'attraction magnétique de divers minéraux
(par rapport à base 100 pour le fer).

Fer	100	Quartz	0,37	Fluorite	0,11
Magnétite	40,18	Argentite	0,27	Zincite	0,10
Hématite	1,32	Pyrite	0,23	Cinnabre	0,10
Zircon	1,01	Dolomite	0,22	Caprite	0,08
Limonite	0,84	Apatite	0,21	Stibaïte	0,05
Corynd	0,83	Talc	0,15	Cryolite	5
Pyrolus	0,71	Arsenopyrite	0,15	Galène	0,04
Calamine	0,51	Chalcopyrite	0,12	Calcite	0,03

C. — LAVAGE ET FLOTTATION

Nous avons comparé les séparateurs à vent aux laveurs, trieurs, etc. Le problème consiste à séparer par espèces chimiques divers corps solides mélangés (en poudre ou en grains). S'ils sont de dureté très différente, on peut, par broyage, mettre l'un des corps en gros morceaux, l'autre en petits, et les séparer par tamisage. Ce procédé n'est pas d'une grande précision, mais suffira le plus souvent, s'il s'agit seulement de remplacer par exemple un mélange à 60 % de A et 40 % de B par un autre à 90 % de A et 10 % de B, ce qu'on appelle « séparer » ou « enrichir ».

Lorsque A et B sont en morceaux de dimensions équivalentes ou en mélange de toutes les dimensions possibles, il n'y a plus qu'un critérium physique de séparation, c'est la densité. C'est le cas du triage des charbons ou de la séparation des minerais d'avec leur gangue. L'opération se complique souvent de broyages préalables ou intermédiaires.

Dans le problème de séparation par l'eau, on peut distinguer trois conditions qui spécialisent le matériel :

1° eau immobile, solide tombant au travers ;

2° particules en suspension, eau à courant ascendant, de vitesse appropriée ;

3° particules en suspension, mais courant d'eau horizontal ; ou encore particules déposées sur un support avec même courant d'eau (horizontal).

A la première condition répondent les bacs de dépôt ou de décantation, avec élimination de l'eau par trop-plein ou robinets étagés.

La deuxième est courante dans le lavage du charbon et de beaucoup de minerais. On peut aussi trier de cette façon des phosphates, des kaolins, du sulfate de baryte, etc., ou encore des pyrites, des blendes, des galènes, mais pas trop mélangées, car alors interviendrait tout un classement par densité.

Dans le troisième cas, plus la particule est petite, plus elle sera entraînée loin par le courant ; mais la dimension cesse d'être seule en jeu s'il y a des différences de densité. La formule connue du parcours d'une particule :

$$p = \frac{h\varphi}{2{,}44\sqrt{d(\varpi_s - \varpi_l)}}$$

(h = hauteur du liquide, φ = vitesse, d = diamètre, ϖ_s et ϖ_l densités du solide et du liquide) montre que si $\varpi_s = 2\varpi_l$, la distance de dépôt et le diamètre se liront sur le tableau ci-dessous :

Distance	Diamètre	Distance	Diamètre
1 mm	0,0062 m	0,1 mm	0,0205 m
0,5 mm	0,0093 m	0,01 mm	0,0621 m

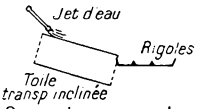
Roches cite dans son ouvrage des expériences de Seger sur le kaolin, dans de l'eau courante à la vitesse de 0,8 mm/s, au cours desquelles les particules de 0,01 mm étaient entraînées tandis que, à la vitesse de 0,01 mm/s, celles de 0,01 à 0,025 mm arrivaient à rester en suspension. Pour $v = 1{,}5$ mm/s, il arrivait à 0,04 mm.

Dans ce traitement, un dépôt attaqué au jet est mis en suspension, le sable (quartz et cailloux) se sépare dès les premiers réservoirs et le reste, composé uniquement de kaolin, dans les suivants.

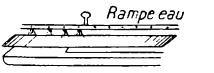
On classe par le même procédé les produits barytiques.

Inversement, on sépare ainsi les déchets dans les eaux-vannes et résiduaires.

Toutefois l'extrêmement fin reste très souvent en suspension et provoque des pertes, ce qui est parfois grave (minerais de métaux précieux ou seulement coûteux), d'où les efforts faits pour opérer en circuit fermé, toujours avec la même eau, ce qu'on nomme recyclage.

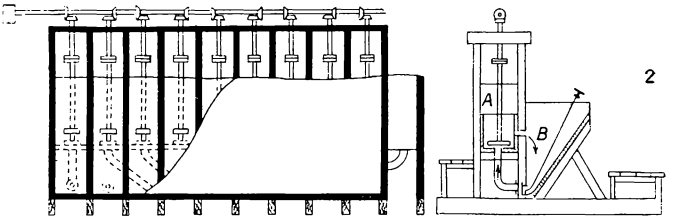


1
Coupe transversale



Coupe longitudinale

Quand il y a des matières de plusieurs densités, la grosseur n'est plus seule à agir, car des particules grosses, mais légères, se déposent avec de plus fines, mais aussi lourdes. Il faut donc d'abord calibrer la marchandise.



2
Séparateur par flottaison

FIG. IV-19. — Classeur-transporteur.

Comme réalisations, on trouve :

1° Le classeur à secousses, qui comporte un courant d'eau passant sur la matière disposée sur une table à secousses. Les fines sont entraînées.

2° Dans le classeur-transporteur, une toile ou un transporteur à palettes, généralement inclinés transversalement, fonctionnent dans un courant d'eau ; les fines glissent plus vite dans le sens de la pente et des rigoles successives entraînent les diverses classes de matières (fig. 19-1).

3° Le classeur à tables, sorte de malaxeur plat où les parties légères sont entraînées par l'eau.

4° Dans les cribles à piston ou Jigs, la matière est agitée comme dans la table à secousses, mais le mouvement s'effectue dans un compartiment vertical dont le fond agit comme un piston (fig. 19-2).

Ces appareils répondent à la deuxième des conditions que nous avons exposées plus haut (voir une coupe détaillée en fig. 20). Dans une masse grenue, on envoie un courant liquide pulsatoire à travers le fond, tandis

que l'ensemble est secoué. Le fin monte et suit le courant ; le gros parcourt la table et tombe à son extrémité. Le charbon d'abord, les minerais ensuite ont été traités par ce procédé.

Le classeur Dorr à secousses repose sur le même principe et s'accommode de produits passant aussi bien au tamis 20 qu'au tamis 300. Son encombrement est faible et son rendement élevé, même pour des sables, des boues ou des précipités très fins.

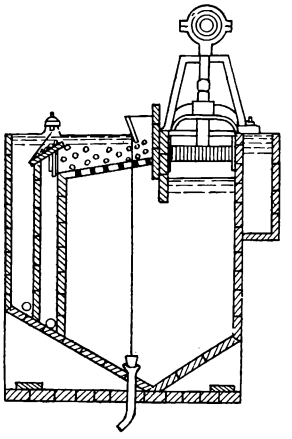


Fig. IV-20. — Crible Jigs.

Une cuve rectangulaire en pente, parcourue par des racleurs remontant et se soulevant en fin de course pour revenir en arrière sans faire redescendre la matière, tel est le schéma de cet appareil. Le gros, remonté peu à peu, se déverse en haut tandis que le fin part au fil de l'eau. Vitesse usuelle : 12 à 25 courses par minute (fig. 21 et 21 *bis*).

Perfectionnements récents dans la séparation des minerais. — Cette question a été fort étudiée en Amérique ; citons particulièrement la Minérals Séparation. On a isolé le rôle des tensions superficielles ; pour augmenter les surfaces libres, on a créé artificiellement des bulles, soit par barbotage d'air comprimé, soit par des actions chimiques comme H_2SO_4 qui dégage toujours un peu de CO_2, car il y a toujours quelques traces de calcaires. On a commencé à additionner l'eau d'huiles solubles pour augmenter l'écume et d'huiles émulsionnées pour stabiliser cette écume. En même temps ces huiles agissent sur les tensions superficielles. En fait, l'eau mouille bien les silicates, carbonates, sulfates et oxydes, et mal le carbone, les sulfures, les métaux ; les huiles accentuent encore cette discrimination. Or l'action des tensions superficielles par rapport au poids est toute différente suivant que le solide est mouillé ou non ; le résultat d'ensemble en est presque inversé comme le montre la figure 22. Remarquons en outre que les particules mouillées tendent à prendre l'orientation I, les non mouillées l'orientation II.

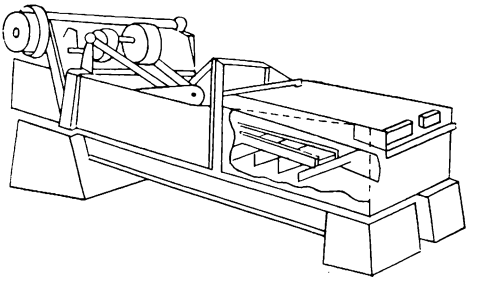
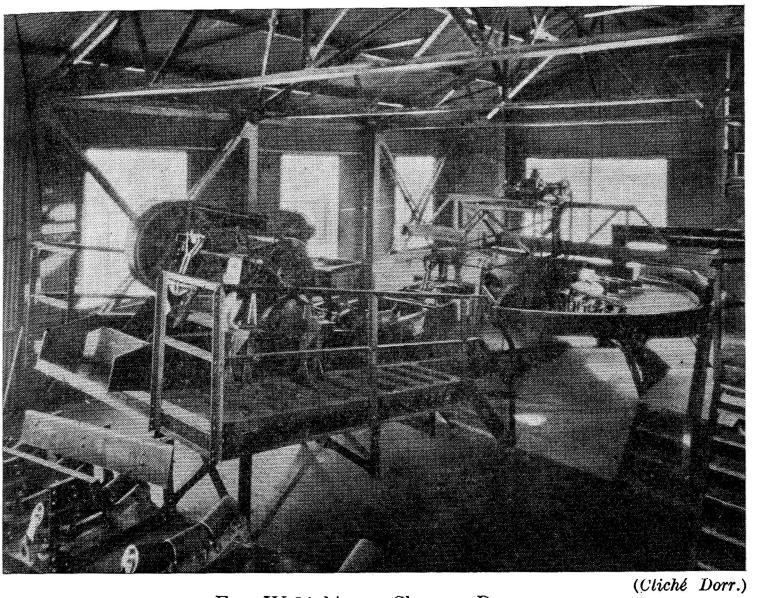


Fig. IV-21. — Schéma du classeur Dorr.

On a été conduit à employer des batteries de cribles, chacun à deux compartiments : l'un où se fait le mélange, l'autre pour la décantation, le deuxième élément aspirant par son agitateur le dépôt du décanteur pré-

cédent. La partie formée par les déchets en suspension dans l'eau porte le nom de *schlamm*.

Parfois (charbon, argiles...) on forme des solutions colloïdales dont



(*Cliché Dorr.*)

FIG. IV-21 *bis*. — Classeur Dorr.

on détermine le gel ou la floculation par des acides forts (chlorhydrique surtout) ou des sels polyvalents (Al, Mg).

La Société Minerais et Métaux, jadis filiale française de la Minerals Separation, a à Aubervilliers (1) un laboratoire d'essais où, pour chaque problème, elle détermine la forme et le nombre des éléments (application de notre quatrième principe).

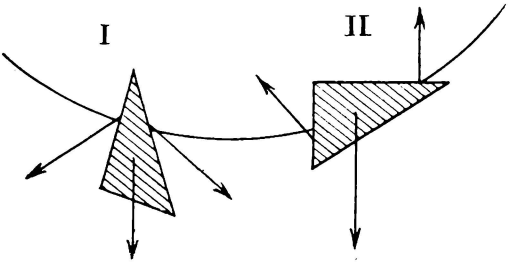


FIG. IV-22. — Mouille d'une particule solide.

Remarquons ici une fois de plus la tendance moderne à la spécialisation à outrance des installations ; on en obtient un rendement maximum, mais au détriment de la souplesse. La plus petite variation dans la nature des matières traitées suffit à tout détraquer.

(1) Autrefois à Meudon.

Il est à noter que le traitement par les huiles est en régression. On lui préfère des mélanges chimiques : action sélective ou différentielle découverte dans l'action du sulfate de cuivre sur la blende. On emploie ainsi des cyanures, des xanthates, etc. pour faire, sous l'action de l'air comprimé, soit des pulpes, dans des bacs (particules de 0,25 mm environ), ou sur des tables (particules de 0,06 mm), soit des écumes (savons utilisés comme écumants spéciaux).

Les quantités d'eau nécessaires sont très importantes. Il n'est pas rare d'utiliser 2 à 4 m^3 par tonne de minerai, même en recyclant, ce qui limite l'extension du procédé dans certaines régions minières où l'eau est rare.

Comme matériels, on emploie ceux décrits ci-dessus, mais avec injections d'air comprimé et souvent des appareils (ou cellules) successifs.

Il faut ensuite essorer (produits à 60 ou 90 % d'eau), puis assécher (souvent à l'air libre).

Remarquons que l'on commence à envisager de séparer, par ce moyen, des mélanges de produits organiques.

Nous n'examinerons pas la théorie de l'oxydo-réduction qui met jeu en le potentiel rédox et le *r*H, bien qu'elle paraisse destinée à jouer bientôt un rôle important dans ces questions.

D. — ORGANES DE TRANSPORT ET DE DISTRIBUTION DES CORPS SOLIDES

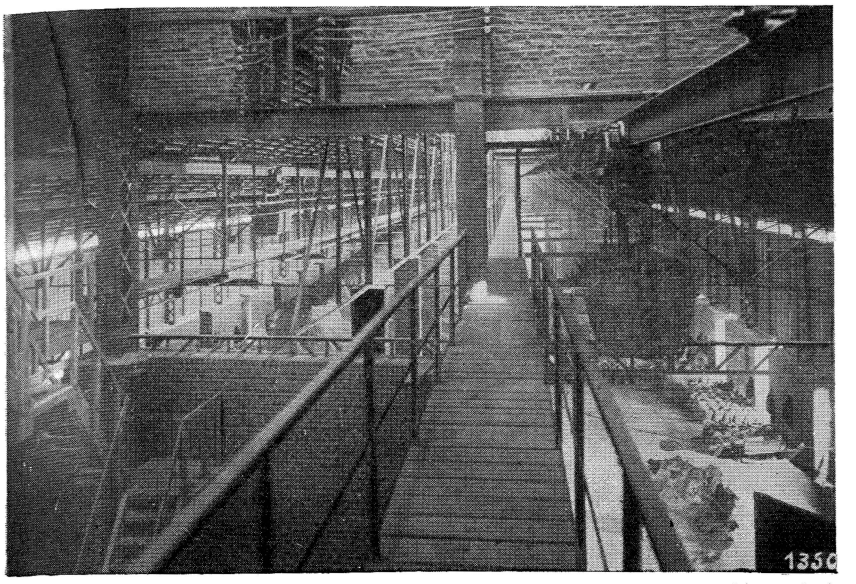
Les corps solides ainsi préparés ont à être amenés à pied d'œuvre : c'est le problème du transport. Si l'on a affaire à de gros blocs, le seul dispositif admissible est celui de récipients à grande capacité, wagons ou wagonnets, qui peuvent être mus par traction sur rails terrestres ou aériens, soit au moyen de moteurs individuels ou de câbles traîneurs, soit de wagonnets monorails à traction par câbles ordinaires ou moteurs électriques.

L'évolution dans cette technique est un peu obscurcie par la lutte entre la voie à deux rails et le monorail, rigide ou à câble. En fait, les deux systèmes ont leurs avantages. Et le choix doit surtout se faire en tenant compte des éléments suivants :

1° Longueur de la voie par rapport à l'intensité du trafic.

2° Profil plus ou moins accidenté en plan et en élévation.

On se contentera de rappeler les solutions simplistes et paresseuses dont se sont longtemps contentés certains industriels : jets de pelles successifs, brouettes, wagonnets sur voie étroite (40, 50, 60), ou même sacs à dos d'homme. Reconnaissons qu'elles se justifient encore parfois : jusqu'à 5 m de distance pour la pelle, 20 à 30 m pour la brouette, mais seulement dans des cas exceptionnels car, même pour ces courtes distances, si l'on doit le faire chaque jour, il est possible de trouver mieux.



(*Cliché Simplex.*)

FIG. IV-23. — Transporteur monorail.

(*Cliché Fenwick.*)

FIG. IV-24. — Chariot automoteur.

Les premiers problèmes se sont posés à l'occasion de transports en montagne, à profil très accidenté ; c'est ce qui a fait le succès des monorails, soit à câbles, porteur et tracteur, dans le cas de très grandes portées entre appuis (terrain fortement accidenté), soit sur voie rigide (terrain moyennement accidenté, parcours en plan tortueux). Ensuite on s'est rendu compte que, pour des transports très importants sur voie courte et à peu près horizontale, on devait préférer la double voie avec tracteur électrique (Cellulose à Rouen, E. de F. à Issy et Saint-Ouen, mines de Soumont et d'Ottange). La stabilité et la sécurité y sont plus grandes, et l'on peut y employer des unités plus importantes, par suite moins nombreuses, mais beaucoup plus robustes (gros moteurs avec tracteurs ou à accus, etc.) (fig. 23).

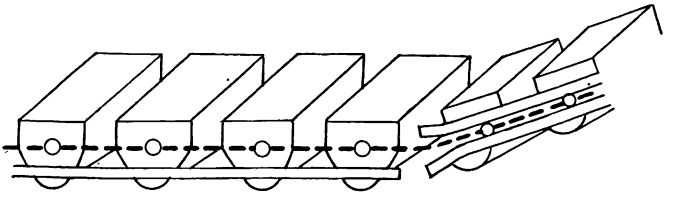


FIG. IV-25. — Schéma d'un convoyeur.

Très nette en effet est l'évolution vers des wagonnets de plus en plus gros. L'unité de 500 l, vestige des temps de la traction à bras, a cédé le pas d'abord au wagonnet de 1 500-2 000 (Bleichert à Saint-Gobain, Bordelaise) puis à celui de 5 à 10 t. Moins d'unités, donc moins d'entretien et construction plus robuste. Nous avons déjà signalé le principe d'où dérive cette évolution. Il faudrait citer aussi les chariots automoteurs (essence, Diesel ou accus) Fenwick et analogues, qui peuvent même prendre au tas et déverser après élévation de la charge (voir fig. 24).

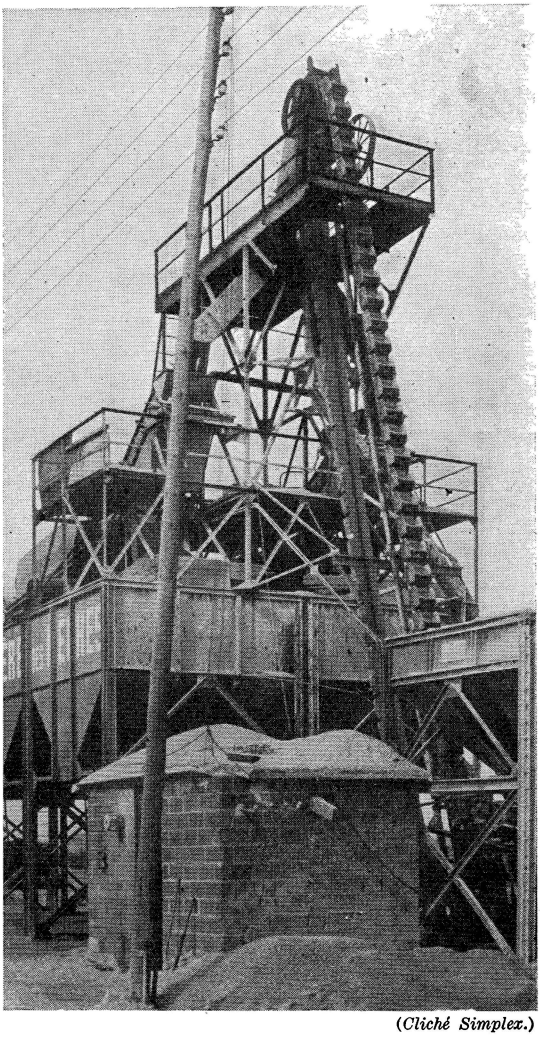
Transporteurs semi-continus ou continus. — Qui peut le plus peut le moins : les matières pulvérulentes peuvent être transportées par les mêmes moyens. Toutefois, lors des ruptures de charge, les dégagements de poussière sont un gros inconvénient et on a cherché des dispositifs plus continus, se rapprochant de ceux utilisés pour les liquides.

Dans les *convoyeurs*, des récipients, généralement en tôle, de 10 à 15 l, se touchant, réunis par des chaînes, peuvent parcourir un circuit très compliqué, mais dans un même plan vertical pour les convoyeurs à deux chaînes ; ceux à chaîne centrale peuvent même parcourir quelques courbes horizontales.

En général, dans les parties horizontales, les récipients qui sont munis de petites roues sont soutenus par une voie double ; dans les parties verticales, le récipient se place de lui-même et d'après la position de son centre de gravité par rapport aux tourillons (voir fig. 25).

Un simple taquet provoque alors, en un point quelconque, le déversement des skips.

La *chaîne à godets* (voir fig. 26), employée surtout en élévateurs, est une sorte de variante très répandue du convoyeur. Il faut lui laisser un jeu suffisant dans le bas pour éviter le coincement des blocs entre la chaîne et le sol. Dans les élévateurs verticaux, il faut veiller au déversement de la matière qui risque d'être gêné par le godet précédent, surtout si la vitesse est faible. Les Allemands constituent ces élévateurs en employant des roues de très grand diamètre : les deux brins sont alors légèrement écartés et passent dans deux gaines distinctes. Même si l'élévateur est un peu incliné, le jet doit être tel que la pente de la trémie réceptrice reçoive à peu près toute la matière (1). On peut à la rigueur remplacer la (ou les) chaîne par des courroies.



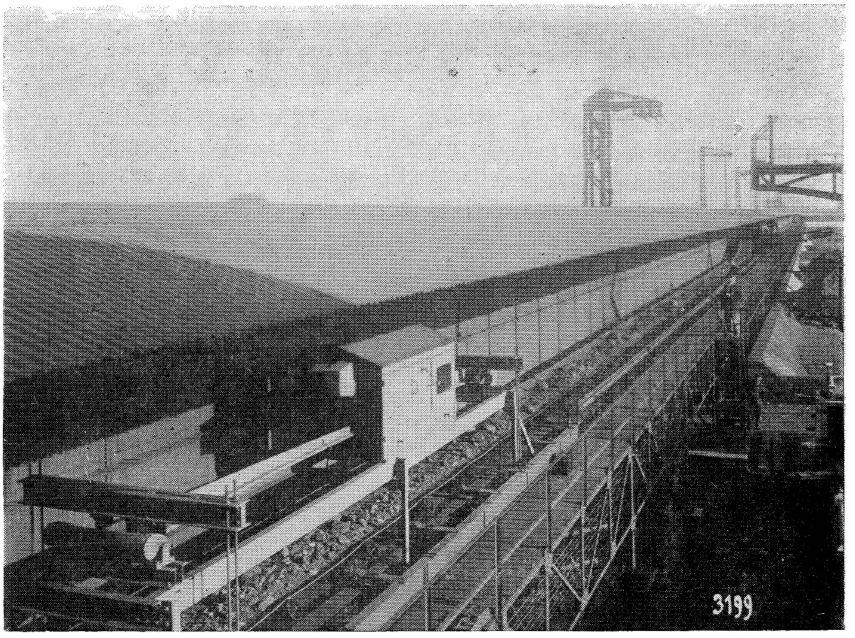
(*Cliché Simplex.*)

FIG. IV-26. — Chaîne à godets.

La continuité maximum est réalisée par les *transporteurs à palettes* ou *à ruban*. Ils peuvent gravir des pentes allant jusqu'à 45° s'ils sont munis de rebords, et deviennent ainsi de véritables élévateurs (voir fig. 27, 28 et 29).

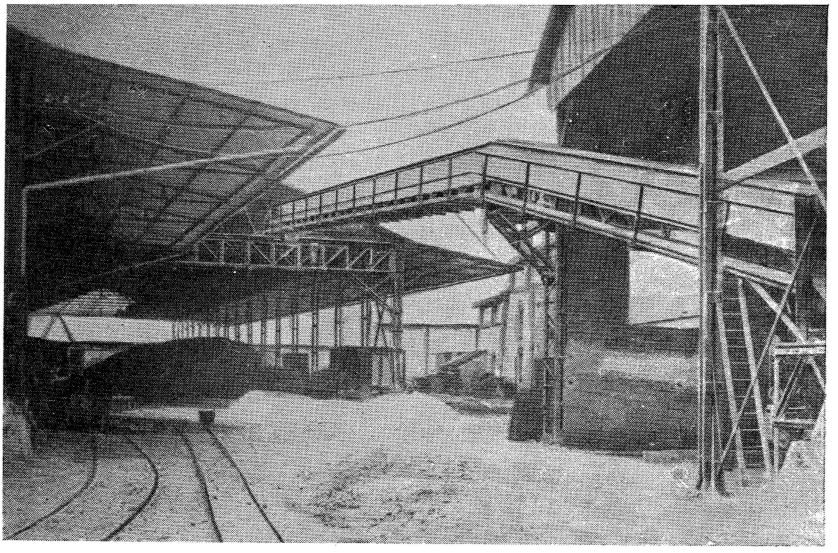
La palette est un wagonnet ou un skip de convoyeur réduit à sa plus simple expression. C'est une plaque avec des tourillons pour attacher les chaînes (parfois celles-ci, à maillons détachables, sont rivées en dessous).

(1) Quand la pente est insuffisante, ou la vitesse trop faible, le godet qui se déverse « bave » sur celui qui le précède.



(Cliché Simplex.)

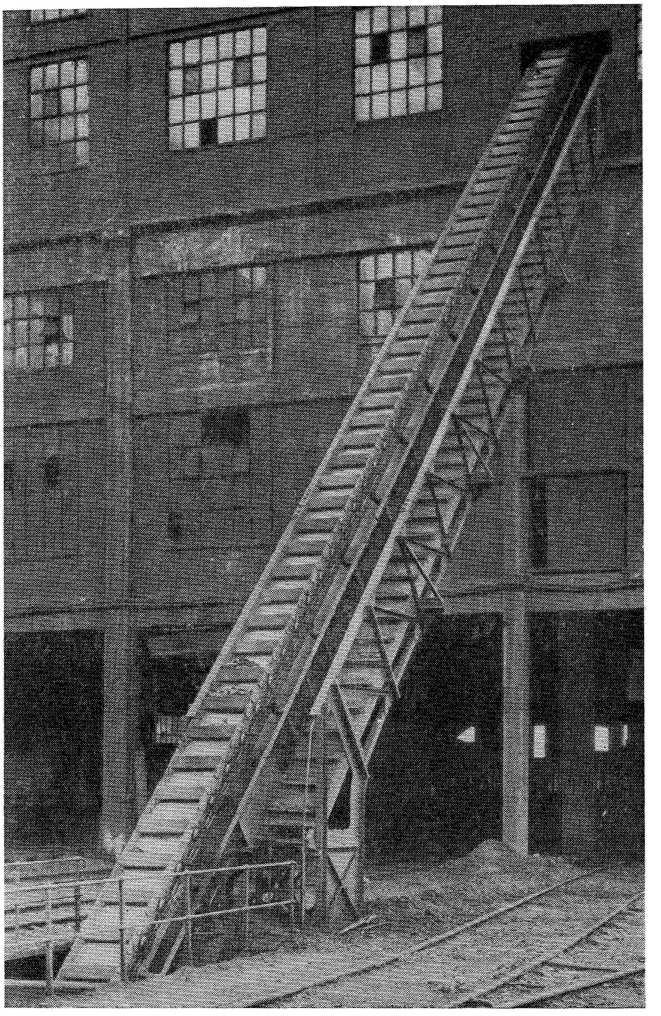
FIG. IV-27. — Transporteur à courroie.



(Cliché Burton.)

FIG. IV-28. — Transporteur à palettes.

Il y a généralement deux roues sur deux rails latéraux. Une difficulté provient de l'allongement variable des chaînes, entraînant des déraillements. La vitesse est lente en général.



(*Cliché Simplex.*)

FIG. IV-29. — Transporteur à palettes.

Les *courroies* au contraire, courant à grande vitesse, ont un débit pratiquement illimité (Gafsa) ; en général, elles sont en caoutchouc avec entoilage spécial ; on peut atteindre 15 m/mn et 4 à 500 t/h (voir fig. 27).

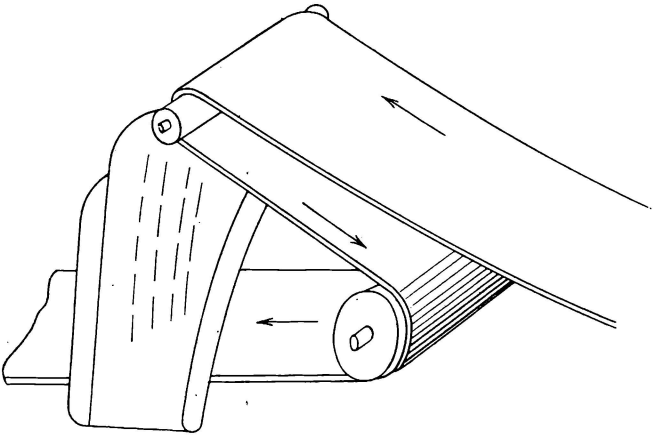
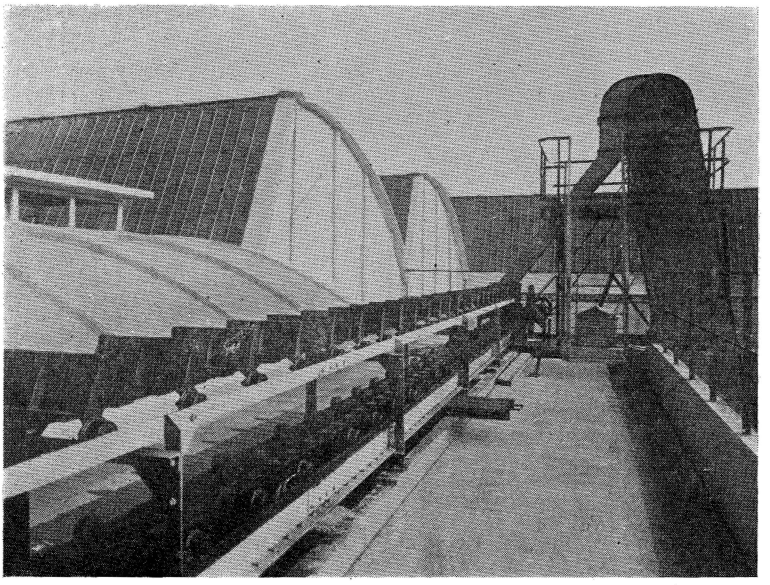
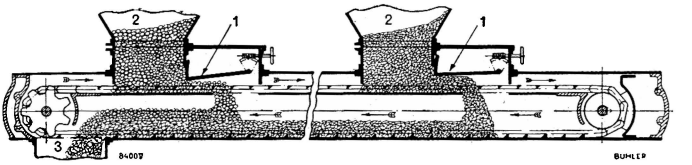


FIG. IV-30. — Chariot déverseur pour transporteur à courroie.



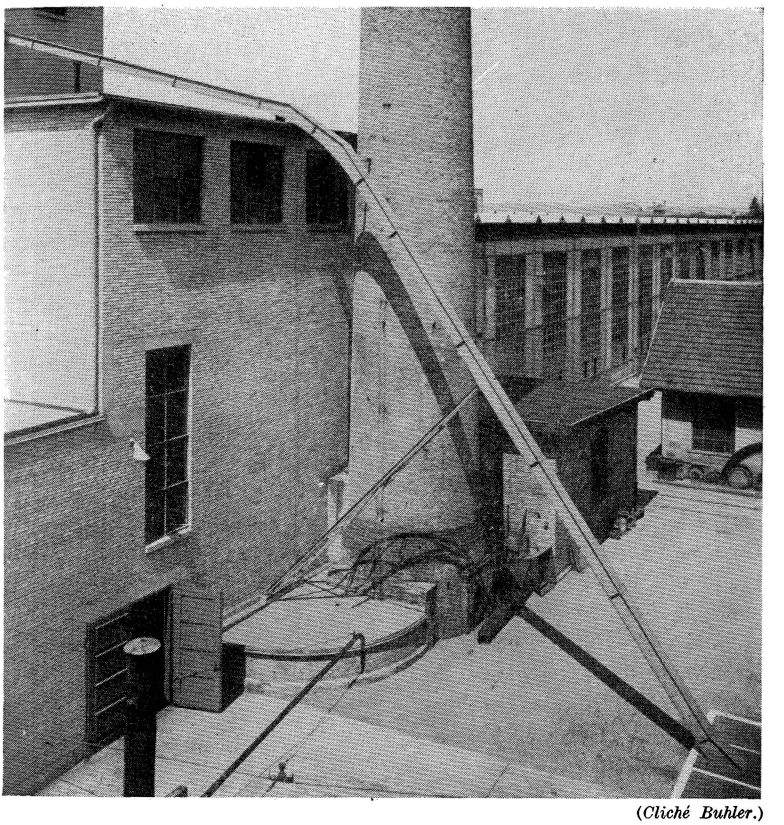
(Cliché Burton.)

FIG. IV-31. — Transporteur à raclettes.



(*Cliché Buhler.*)

FIG. IV-32. — Transporteur Redler (variété de transporteur à raclettes).

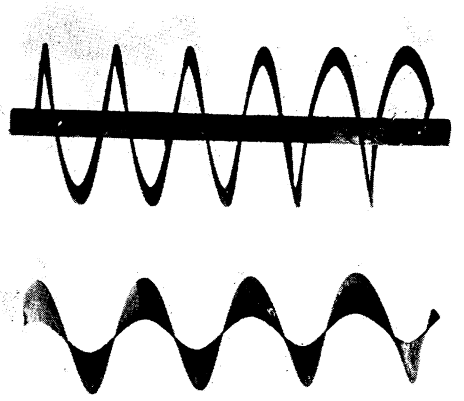


(*Cliché Buhler.*)

FIG. IV-33. — Transporteur Redler.

Les *transporteurs à courroie* peuvent avoir leur bâti monté sur essieux et constituer des transporteurs mobiles (parfois nommés sauterelles quand ils sont inclinés).

Les transporteurs à palettes ne peuvent déverser qu'en bout, tandis que ceux à courroies peuvent déverser en n'importe quel point grâce au dispositif du chariot, comportant deux rouleaux d'enroulement de courroie portés par un mobile, ce qui permet de créer en un point quelconque une sorte d'extrémité supérieure ; un couloir à pente transversale reçoit le jet et l'écarte du brin inférieur (voir fig. 30) (1).



(*Cliché Joyeau.*)

FIG. IV-34. — Vis pleine et à ruban.

Le *transporteur à raclette* est un outil un peu spécial. Sur une table ou une auge, une chaîne double entraîne une série de râteaux parallèles qui à leur tour entraînent la marchandise (voir fig. 31). On en construit aussi en forme de tube. Ils consomment pas mal de puissance et sont sujets à une grosse usure si la matière transportée est tant soit peu abrasive. On a fait breveter, sous le nom de Redler, un dispositif où restent en place des couches immobiles de matière : il n'y a plus alors de frottement sur les parois. On peut gravir des rampes (fig. 32 et 33).

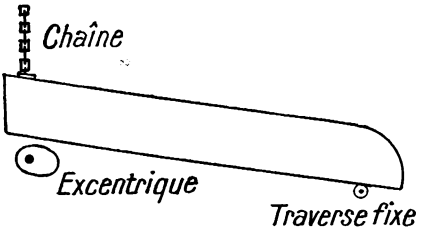


FIG. IV-35. — Distributeur à palette (schéma).

La *vis d'Archimède* rend de grands services pour les matières très fines ; on en use également pour les betteraves.

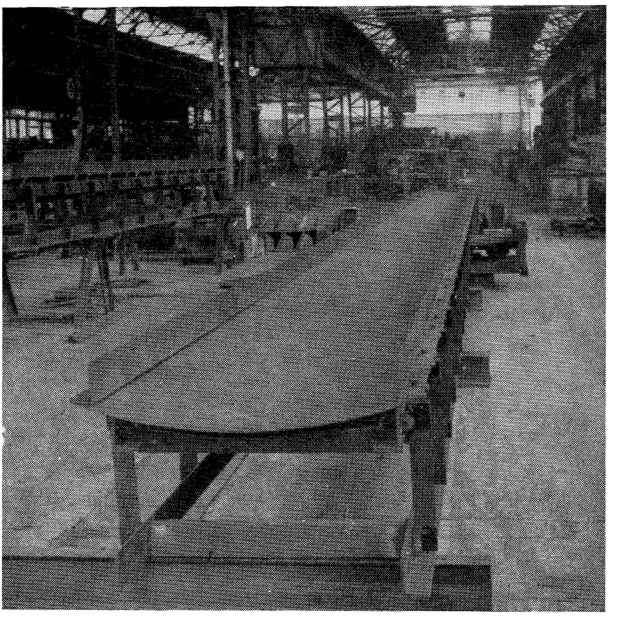
C'est une spire en tôle pleine ou ruban enroulé suivant une hélice. Elle consomme beaucoup de puissance et est peu souple : à la moindre surcharge elle bourre. Ce manque de souplesse la désigne pour un service de distribution. Un organe *distributeur* est celui qui permet de prélever régulièrement une quantité de matière constante dans un récipient, trémie ou silo, constamment maintenu plein. Une vis

(1) Il y a lieu de veiller au graissage des petits rouleaux-porteurs et de les rapprocher suffisamment sous les trémies de chargement.

courte, ne bourrant pas, entraînera régulièrement une quantité constante, fonction bien déterminée de son pas et de sa vitesse.

En réduisant la largeur du ruban et en le tenant, par des bras, écarté de l'arbre central, on constitue la vis à ruban, moins sujette à bourrage que la vis à spires pleines (fig. 34).

Le *transporteur à ruban*, avec un couteau réglant l'épaisseur de la couche, constitue une autre solution du problème du distributeur. Le plus employé est encore le *distributeur à secousses* ; c'est la traduction mécanique du procédé utilisé au laboratoire avec une feuille de papier pliée en angle que l'on secoue pour la vider. En fait, c'est une pelle mue mécaniquement, généralement inclinée, de 0,50 à 0,80 m de long, animée par un excentrique d'un mouvement de va-et-vient. La matière s'y arrête suivant sa pente d'éboulement ; parfois cette pente est réglable par chaîne (fig. 35). Accessoirement, ce distributeur peut se muer en transporteur s'il est suffisamment prolongé (fig. 36).



(Cliché Comessa.)

FIG. IV-36. — Transporteur à va-et-vient.

Pour agglomérés de minerais :
Température de la matière : environ 400°C
Longueur de l'auge : environ 22 m.
Largeur de l'auge : environ 1 m.
Débit : 80 t environ.
Fourni à Sheepbridge Company Ltd, Chesterfield (Angleterre).

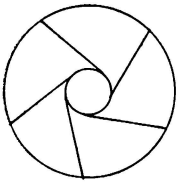


FIG. IV-37. Distributeur à augets.

Le *distributeur à auget*, employé sur les broyeurs Raymond, est un cylindre divisé en compartiments par des cloisons axiales ; chacun se remplit et se vide à tour de rôle. Il est employé pour alimenter, en acide et en phosphate, le malaxeur de la cave Moritz-Standaert (fig. 37).

Citons encore : 1° le *distributeur à piston*, cylindre où se meut un piston comme dans un compresseur, très sujet à coincement (four Herreshof) ; 2° le *distributeur à plateau*, disque tournant alimenté au centre, avec un

couteau préleveur (voir fig. 38). Voir aussi fig. 39 une combinaison de plusieurs appareils.

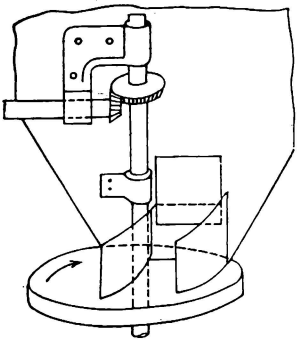


FIG. IV-38.
Distributeur à plateau.

Enfin le maximum de continuité dans le transport est réalisé par le *transport pneumatique* qui est probablement la solution de l'avenir. Il résout à la fois la reprise au tas, le transport et la distribution, en aspirant et enlevant les matières dans un courant d'air. Résolu pour les grains et farines, poussières, copeaux, il n'est pas encore au point pour les produits lourds.

Transport pneumatique des solides.

Nous résumons, ci-dessous, un exposé de M. H. Neu sur ce sujet.

L'air en mouvement devra exercer sur la particule solide une véritable poussée, suffisante pour contrebalancer :

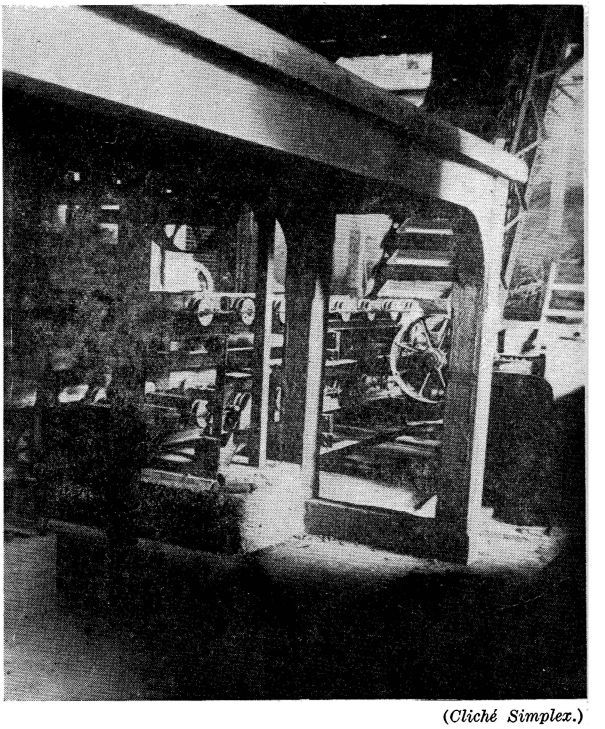
a) le poids de la particule ;

b) l'effort retardateur dû aux chocs ;

c) les frottements contre les parois du tuyau ;

d) et enfin la résistance due à l'inertie de la matière.

Cette poussée dépend directement de la différence de pression créée aux deux extrémités de la conduite, et c'est pourquoi on classe les installations de transport pneumatique suivant la nature et la grandeur de cette différence de pression.



(*Cliché Simplex.*)

FIG. IV-39. — Combinaison d'organes de transport.

1° Si, à l'une des extrémités de la conduite, règne la pression atmosphérique tandis que

l'autre extrémité est reliée à un récipient dans lequel on maintient un vide relatif, on obtient le transport pneumatique « par vide ou par aspiration ».

2° Si au contraire on fait communiquer une des extrémités de la conduite avec un récipient dans lequel règne une forte pression tandis que l'autre extrémité débouche à l'air libre, on réalise un transport pneumatique « par compression ou par refoulement ».

3° Enfin on peut combiner les deux systèmes précédents, d'où un troisième type d'installation : un transport pneumatique « par aspiration et refoulement combinés ». Ce n'est qu'un cas particulier des deux premiers.

Dans les usines, on n'utilise que les systèmes à pression et dépression élevées, avec pompes à vide ou compresseur, ce qui permet d'atteindre des débits importants. La différence de pression varie entre 100 et 400 mm Hg ; la proportion d'air varie de 500 à 30 l d'air par kg de matière transportée.

Il n'a guère été publié de résultats que sur le transport des grains.

Dans les installations existantes, avec une pompe ayant un rendement de 60 %, on a constaté qu'on pouvait transporter avec un cheval-heure près de 3 t de blé à une distance de 10 m pour une élévation de 6 m. Pour la même élévation et une distance de 20 m, on transporte encore 2 t avec la même force motrice. On a encore 1 t sur 40 m, 500 kg sur 100 m, 240 kg sur 200 m et 140 sur 300 m. C'est dire que ce genre de transport n'est économique que pour des distances n'excédant pas 30 m de haut et 300 m de long. Aussi combine-t-on souvent les transporteurs mécaniques et le transport pneumatique. Celui-ci comporte des organe d'introduction de la matière, des organes d'impulsion et de transport, puis une zone de séparation de l'air et d'expulsion du produit.

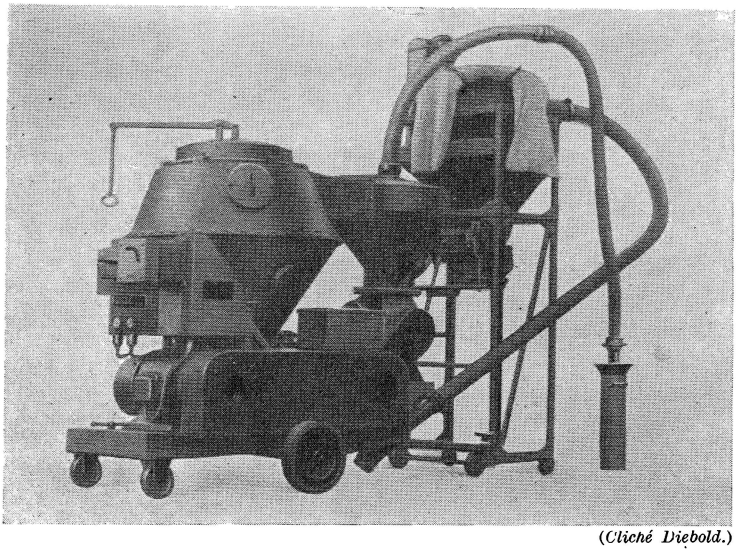
L'introduction de la matière se fait souvent par une « suceuse », c'est l'introduction naturelle. L'air aspiré entraîne avec lui la matière et, pour chaque matière, il faut une suceuse spéciale. L'introduction artificielle n'est employée que dans les systèmes à refoulement ; elle comporte une sorte de distributeur rotatif monté en dérivation sur l'arrivée d'air comprimé. Ce système permet, contrairement au précédent, d'augmenter la quantité de matières par rapport à l'air et de réaliser ainsi des débits plus considérables.

L'organe de transport, dans le cas d'une suceuse, est une portion de tuyauterie flexible ayant les aspérités les moins saillantes possible pour un rayon de courbure minimum. Il est souvent préférable d'utiliser des tuyauteries articulées ou télescopiques, ce qui permet de réduire au minimum la partie flexible des tuyaux. Les tuyauteries de transport, quel que soit le système employé, doivent être aussi rectilignes que possible et éviter les coudes inutiles.

La séparation de la matière et de l'air se fait au récepteur, récipient

cylindrique dans lequel vient déboucher la tuyauterie de transport. On fait arriver le tuyau de matière tangentiellement, de façon à aider la séparation ; un distributeur rotatif ou oscillant débite la matière à la base du récepteur. C'est en somme un cyclone (fig. 40).

Les diverses pompes à air qui servent au transport des gaz et de l'air sont employées pour le transport pneumatique : compresseurs à pistons, rotatifs, à anneau liquide, centrifuges. Suivant les produits, certains conviennent mieux que d'autres. Ainsi, dans le cas de matières poussiéreuses qui endommageraient les appareils, la pompe à anneau liquide est



(*Cliché Diebold.*)

FIG. IV-40. — Transporteur pneumatique.

à préférer (d'après Neu). Le phosphate moulu, le ciment, sont couramment transportés ainsi. Pendant la guerre de 1914-1918, les Allemands, pour produire l'acide sulfurique en partant du sulfate de chaux (et en passant par le sulfure de calcium d'où ils tiraient le soufre), avaient adopté le transport pneumatique par suceuses et pompe à anneau liquide retenant les fines poussières de sulfure. Des trémies de déchargement étaient placées entre la suceuse et la pompe, et le sulfure de calcium était emporté au bas de ces trémies par des courroies sans fin.

Pour mettre en sacs ou en tonneaux, on emploie le système représenté figure 8. Dans les fabriques de ciment, le sac est suspendu dans une armoire vitrée hermétiquement fermée. On fait le vide dans l'armoire et le ciment remplit le sac. Les poussières sont automatiquement enlevées et retournées aux trémies.

Le transport pneumatique, réservé d'abord au blé, est maintenant employé avec succès pour toutes les matières poussiéreuses, ou granuleuses, dont les particules ne dépassent pas les dimensions d'une noix. On transporte donc par ce moyen des cendres, des graines, des charbons fins, du coke fin, du coton, de la suie et même du béton.

Le transport pneumatique consomme beaucoup de puissance, mais il permet d'atteindre de très gros débits avec des appareils mobiles et peu de main-d'œuvre, d'où son succès dans les ports pour les transports maritimes de céréales. Cependant toutes les matières ne sont pas transportables pneumatiquement, notamment celles qui ne sont pas homogènes, celles dont les particules ne se tiennent pas dans les limites de dimensions indiquées, enfin celles susceptibles de s'agglomérer et de produire des obstructions dans les conduites.

Outre les Établissements Neu, la firme Diebold de Nancy construit régulièrement de ces appareils.

Transport de colis. — Descenseurs.

Il y a aussi souvent à manipuler des colis, caisses, sacs, fûts. Pour les monter et parfois aussi pour les descendre, les godets des élévateurs sont à remplacer. On peut élever verticalement des colis quelconques avec une ou plutôt deux chaînes sans fin tournant autour d'une roue porte-chaîne supérieure motrice (entraînée par une poulie calée sur son arbre) et d'un porte-chaîne tendeur inférieur. Les chaînes portent de distance en distance des couples de bras rigides sur lesquels reposent les colis ; on peut au besoin enlever une partie de ceux-ci en cours de route.

Un élévateur peut aussi servir de « descenseur ». Les bras peuvent alors être remplacés par des plateaux suspendus sur des pivots ; si l'on est empêché de décharger un colis, celui-ci continue, fait le tour, et revient ; c'est une question de réglage en fonction du pivotement.

Puissance faible : 1 ch si la machine est bien équilibrée (plus celle nécessaire à l'élévation des colis).

Mais, comme descenseur, le plan incliné est plus simple et moins coûteux encore : il faut seulement en limiter l'accélération sous peine de détériorer les colis, ou même les blocs de matière. Il s'applique en effet aux produits non emballés et constitue une annexe des divers systèmes transporteurs. Pour le charbon, on conseille de ne pas dépasser les pentes suivantes :

Tout-venant	40 cm/m
Fines	48 —

Le sable, lavé ou gros, peut supporter 30° de pente ainsi que le ciment brut. Le ciment fin, le sel, le charbon lavé, le sucre, demandent

60°. Pour les sacs, on peut utiliser une série de plans en chicane ou même un vrai toboggan ; si on le fait en métal, on peut le suspendre par le haut (fig. 41).

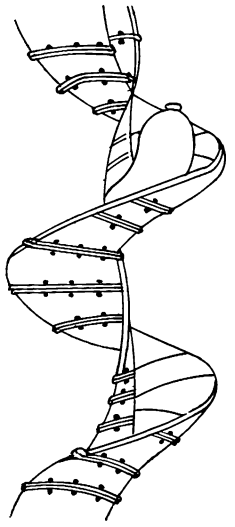


FIG. IV-41. — Toboggan.

Il est recommandé de prévoir dans le bas un élément remontant ou un butoir à ressorts.

La descente des grenus ou des fines peut se faire par des tuyaux fermés ou goulottes (avec ou sans couvercle).

On peut aussi effectuer des descentes d'après un principe tout différent :

Dans un cas de descente de colis, on dispose souvent d'une certaine distance en plan ; on peut donc les faire glisser sur un plan incliné (en bois ou en fer). Il est alors possible de diminuer le frottement en constituant ce plan incliné par une série de rouleaux tournants, montés sur billes : c'est le *transporteur à rouleaux* (pente 10 à 15 %, cylindres de 6 à 10 cm de diamètre pour roulements lisses, de 3 à 5 cm pour roulements sur billes). Remarquons que 30 kg descendant de 2 m fournissent 60 kgm ; cette opération, répétée 600 fois par heure, correspondrait à 0,13 ch.

TRANSPORT DES FINES

Pour transporter des matières en poudre même un peu humides, on peut utiliser le *transporteur à secousses* : une sorte de table étroite et longue, à rebords en général, reçoit la matière ; elle est montée sur pieds articulés (ou suspendus à des tringles flexibles) et un arbre à came ou à billes lui imprime un mouvement de va-et-vient court et rapide (2 à 5 cm d'amplitude et 50 à 150 fois par minute). Par son inertie, avec peu de frottement des particules entre elles, la matière avance ; on cite un tel transporteur qui, débitant 50 t/h de charbon à 30 m, ne prenait pas 9 ch.

Il y a peu de pièces qui travaillent, donc peu d'usure. On peut donner une légère pente en montée. Si le mouvement aller est lent et le retour rapide, le transporteur est dit « à inertie ».

On les utilise en laverie (charbon, minerais, betteraves), l'eau s'y séparant assez bien, ou comme tables de triage pour une sorte de travail à la chaîne.

Roches cite, d'après un constructeur, les chiffres suivants, relatifs à 50 t de charbon par heure sur un parcours de 30 m :

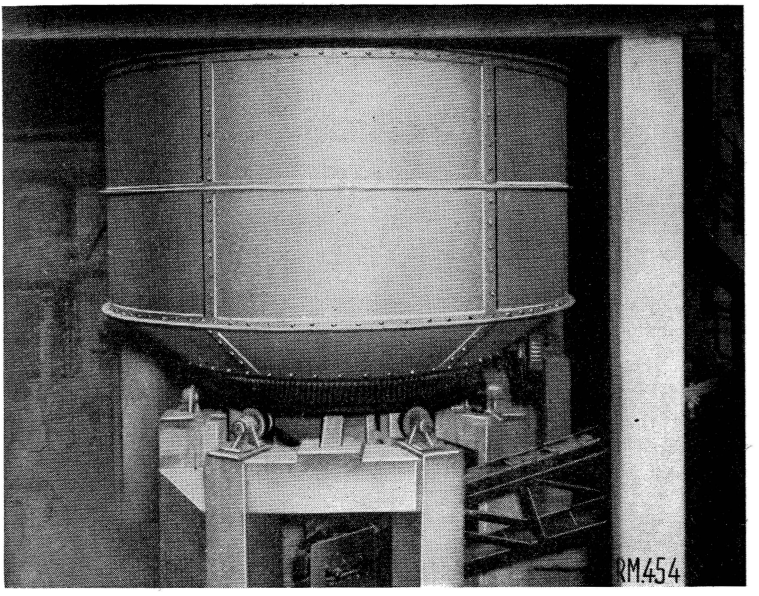
Courroie légère	4,8	ch
— lourde	5	–
Transporteur à secousses	8,25	–
— à raclettes	12,8	–
Vis d'Archimède	25	–

Ces deux derniers chiffres nous paraissent sensiblement exagérés. A notre connaissance, un débit analogue, sur la même distance, pour du phosphate moulu, a été réalisé par des vis avec moins de 15 ch.

Cette revue, qui ne concerne pas directement les opérations chimiques, nous a paru néanmoins nécessaire, car tous ces éléments se retrouveront dans nos exposés ultérieurs.

E. — DÉFOURNEUSES, DÉCAVEUSES ET EXCAVATEURS

Il arrive qu'une réaction chimique laisse, soit comme résidu (d'ailleurs parfois utilisable), soit comme produit, un corps solide qu'il faut extraire de l'organe où s'est achevée cette réaction. Pas de difficulté s'il est pulvérulent (klinker des fours à ciment, cendres de pyrite des fours à anhydride sulfureux) car il s'écoulera de lui-même.



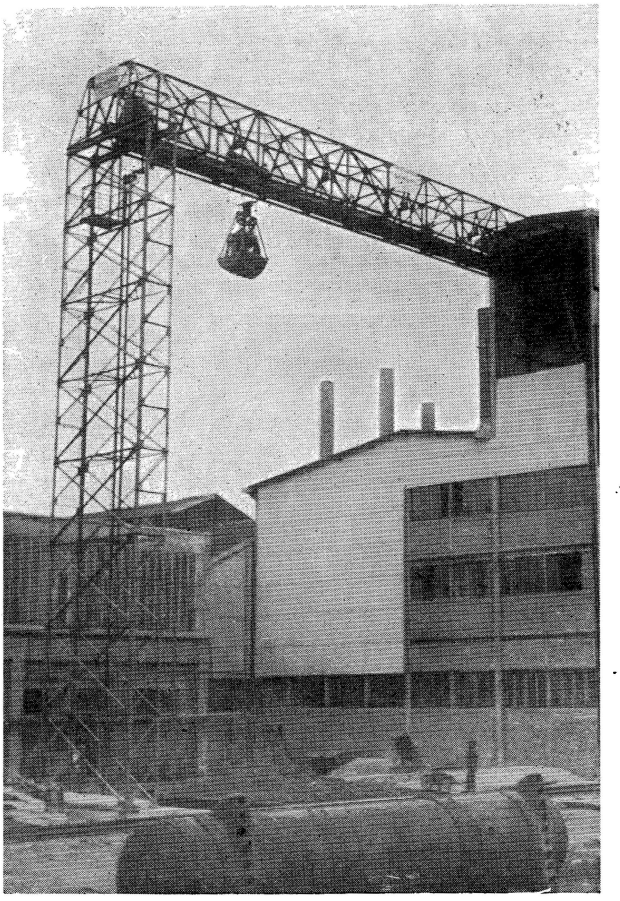
(*Cliché Moritz.*)

FIG. IV-42. — Cave à super tournante Moritz-Standaert.

Mais il est parfois pris en masse : c'est le cas du coke des fours à coke, du superphosphate (parfois mélangé au cours de sa fabrication à d'autres matières fertilisantes), du phosphate trisodique, etc... L'extraire est alors un problème.

Une première solution consiste à transformer la chambre de réaction en une sorte de boîte démontable. Par exemple on remplacera une face par un piston et on enlèvera la face opposée ; il suffira de pousser pour

faire ébouler peu à peu le corps solide. Mais un éboulement est un phénomène mal réglable, qui s'interrompt parfois assez longtemps pour se produire ensuite par grosses masses entraînant des chocs très violents et dangereux. On a pendant longtemps défourné le coke et décavé le superphosphate par ce moyen, tant que les cornues et caves n'ont pas été trop grandes. La Cie de Saint-Gobain est restée longtemps fidèle à ce système.



(*Cliché Benoto.*)

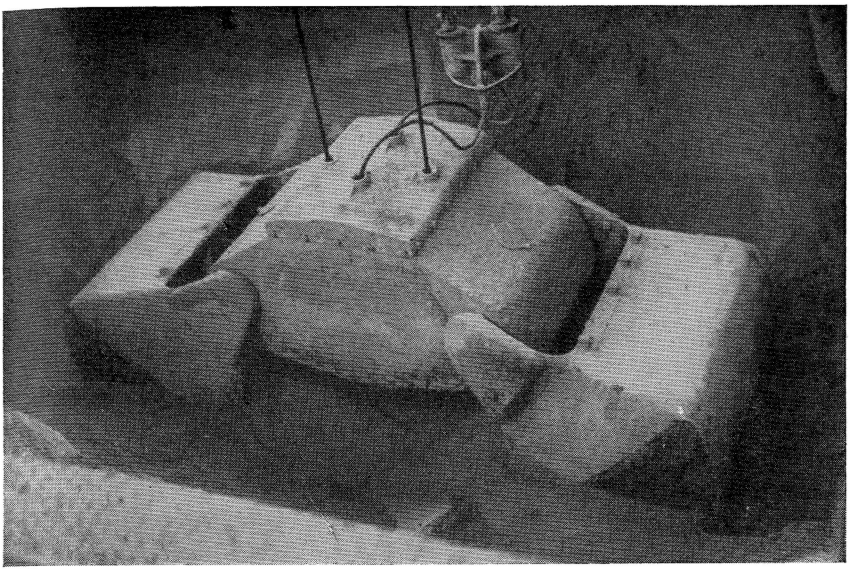
FIG. IV-43. — Pont roulant.

On peut aussi enlever une face verticale et découvrir une rainure, existant dans une paroi horizontale et fermée en cours de réaction par un procédé de fortune ; tout appareil racleur peut alors faire tomber des particules du corps solide dans la rainure où passera un organe de transport. Telles sont certaines défourneuses à coke, les décaveuses Wenk, Parent (1), Standaert (dans celle-ci la cave entière est un cylindre tournant qui vient présenter à l'outil sa face à extraire tandis qu'à l'autre extrémité du cycle on continue à la remplir figure 42).

Les excavateurs de l'industrie des carrières ont d'abord servi de guides pour résoudre ces problèmes ; la décaveuse Anglo-Continentale, aujourd'hui abandonnée, était une sorte de dragline.

(1) Ces deux premières décaveuses, encore très employées, s'appliquent à des cuves cylindriques horizontales : un chariot y pénètre, porteur d'un axe autour duquel tourne un bras porteur de couteaux qui raclent la matière et la font tomber dans une rainure sous laquelle court un transporteur.

En Amérique, on construit des cornues à gaz ou des caves à superphosphate en forme de cylindre vertical dont le couvercle est amovible



(*Cliché Benoto.*)

FIG. IV-44. — Benne preneuse.

et on extrait la matière avec un pont roulant à benne preneuse, solution qui paraît d'une certaine hardiesse, mais au fond simpliste et paresseuse parce qu'elle se limite à une phase des opérations sans se préoccuper des autres.

La solution Standaert citée plus haut est infiniment plus ingénieuse puisqu'elle transforme en opération continue une fabrication qui était résolue jusque-là par des phases successives intermittentes. Elle est un bel exemple à méditer pour des chercheurs de l'application simultanée de tous les principes de progrès à un ensemble d'opérations.

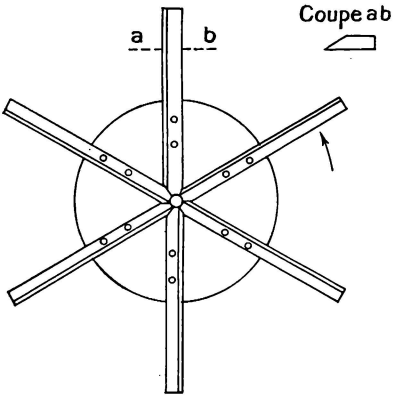


FIG. IV-45. — Schéma rapeuse Luitgens.

Il arrive encore, dans la grande industrie, que des stocks énormes aient été préparés en vue d'un enlèvement rapide en un temps très court ; leur reprise pose encore un problème. Là s'impose plus encore la solution de l'excavateur, soit le

scraper, benne traînante tirée par un câble ou un tracteur, soit la benne-preneuse descendant d'un pont roulant, soit une des nombreuses variétés de chaînes-dragues imitées de ce qu'on a réalisé dans les carrières, ballastières ou autres entreprises de travaux publics (voir fig. 43 et 44).

Il convient de rapprocher de ces appareils ceux destinés à rendre friables des masses plus ou moins dures, désintégrateurs ou émotteurs ; certains broyeurs peuvent y être employés. A citer en outre, pour les superphosphates toujours susceptibles de se « malaxer », la râpeuse Luitjens, disque prolongé par des couteaux tournant à grande vitesse entre lesquels passent, en s'émiettant, les mottes de superphosphate qui sont alors projetées en fine poussière (voir fig. 45).

CHAPITRE V

MATÉRIEL POUR LA PHASE LIQUIDE

Nous voici dans le plus pur domaine chimique, en tous cas dans le plus ancien. Presque toutes les réactions de laboratoire appartiennent à cette catégorie : c'est dire que, dans l'industrie chimique, ce sera la plus fréquente.

Au point de vue du matériel, ce n'est pas la plus intéressante, car elle réalise le maximum de simplicité. En particulier, les organes de préparation n'existent pas. Un liquide est obtenu dans un récipient quelconque ; pour le mettre en œuvre, il suffit de le transvaser dans l'organe de réaction.

Il y a bien le cas où ce liquide est une dissolution ; ce cas (préparation d'une dissolution) sera examiné plus loin, à propos de l'action des solides et des liquides entre eux.

Tout ce que nous pouvons examiner sous le nom d'organes de préparation, ce sont les organes de stockage et de transvasement.

A. — ORGANES DE STOCKAGE

Le stockage des produits liquides dépend des caractères suivants, les uns constants, les autres variables avec le liquide envisagé :

1° Nécessité de réaliser des récipients, ce qui n'existait pas pour les corps solides (exception faite des silos, auxquels on a été conduit par la constatation des avantages des récipients à liquides).

2° Dimensions des récipients (les plus grands possible).

3° Nécessité de les munir d'organes de soutirage.

4° Corrosivité des liquides envisagés.

Dans ses débuts, l'industrie s'est contentée de parcs de bonbonnes ou touries, puis de fûts ou citernes, moins fragiles. Comme matériau, d'abord le bois enduit de goudron ; tels sont les bacs des teinturiers. L'étanchéité y est assurée soit par le serrage du bois, comme pour les

tonneaux, soit par des languettes dans des rainures (voir fig. 1). Puis on a utilisé le plomb cerclé, la tôle plombée, le ciment armé plombé. Tout cela à l'air libre, avec soutirage par le robinet inférieur ou par un tampon. Puis sont apparus les citernes et tanks, qui permettent de mettre le liquide sous pression et d'éviter les pertes de vapeurs.

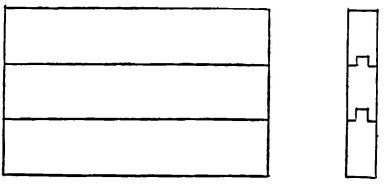
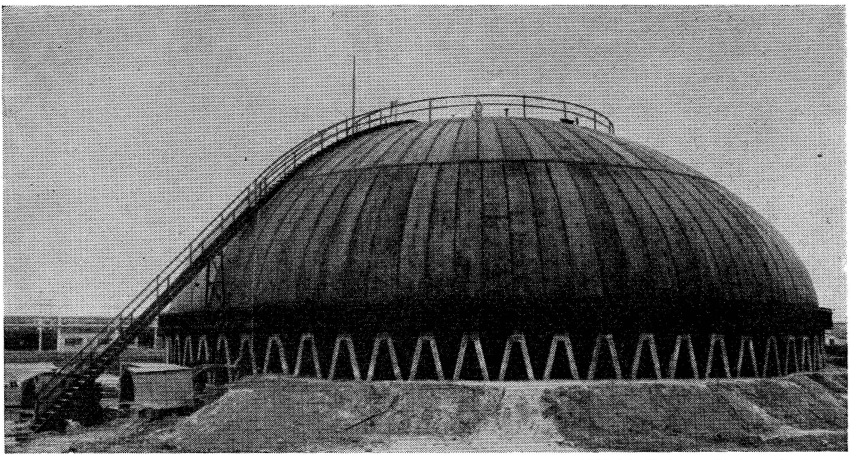


FIG. V-1. — Assemblage par languette.

Notons que, là encore, la tendance de l'industrie à recourir aux grosses unités n'a pas cessé de se manifester.

Mais remarquons aussi que la forme des récipients est de plus en plus influencée par la prévision du transvasement ultérieur.

De très grands récipients ont été réalisés dans l'industrie de l'essence. Tout le monde connaît leur forme de cylindre vertical, en tôle le plus souvent, dont les parois n'ont à résister qu'à un effort d'extension, ce à quoi les métaux ferreux se prêtent particulièrement bien. Mais le fond, qui supporte tout le poids, a un gros effort à fournir : s'il est posé sur un sol



(Cliché Entrep. Métropolitaines.)

FIG. V-2. — Réservoir bulbé (type Caquot).

résistant, pas de difficulté ; mais s'il devait rester dégagé, supporté seulement par des colonnes, ce serait plus délicat et il faudrait alors lui donner une épaisseur considérable.

Plus on se rapproche de la sphère, plus l'effort se répartit sur toute l'enveloppe ; mais il est évidemment difficile de construire de très grandes sphères. On a fait usage pour cela d'éléments en losange curviligne qui, assemblés, rappellent l'aspect bulbé de la citrouille ; on économise ainsi du métal (fig. 2).

Parfois (stocks de guerre) il faut enterrer les réservoirs. Le ciment armé convient alors mieux que le métal, mais comment vérifier l'étanchéité? Dans certains cas, on constitue une double paroi et on intercale de l'eau ; étant plus lourde que l'essence, cette eau exerce une pression plus forte et tend à entrer, empêchant ainsi l'essence de sortir. Évidemment, un peu d'eau peut fuir par la paroi extérieure ; on surveille par un tube de niveau et on remplace les manquants, ce qui est peu coûteux. Dans le réservoir même, s'il entre un peu d'eau, elle va au fond et ne se mélange pas à l'essence.

On peut procéder ainsi pour tout liquide plus léger que l'eau ; dans le cas contraire, on pourrait augmenter la pression de l'eau par une colonne barométrique.

L'alcool se conserve dans des cuves en ciment verrées.

L'acide sulfurique concentré se conserve dans des récipients en tôle qui doivent être clos, sans quoi l'humidité de l'air le diluerait et le métal se couperait à hauteur de la surface libre. Les revêtements divers déjà décrits peuvent protéger cette tôle, à moins qu'on ne la choisisse inoxydable et soudée de même. L'acide chlorhydrique ainsi que l'ammoniaque exigent cette dernière méthode, très coûteuse. On emploie pour les transports des containers en tôle, plus ou moins cubiques, avec revêtements appropriés.

B. — ORGANES DE TRANSVASEMENT

A première vue, cette opération semble si simple qu'il ne paraît pas nécessaire de s'y appesantir. Néanmoins il faut tenir compte des considérations suivantes : *a*) certains liquides sont d'une manipulation dangereuse ; *b*) certains autres doivent, pour se conserver, rester sous l'action d'une tension plus ou moins élevée de leur propre vapeur ; *c*) en vertu du principe de simplification, il faut éliminer le plus possible le facteur main-d'œuvre.

Les deux procédés principaux de transvasement rationnel des liquides sont ceux par gravité et par pression.

Dans le premier cas, le liquide arrivant dans un récipient quelconque, fût ou citerne, s'en écoule dans un réservoir par un robinet situé à la partie inférieure. Mais en général l'organe de réaction demandera à être placé à une certaine hauteur, et il faudra dès lors ajouter un appareil destiné à remonter le liquide. Nous étudierons ces appareils un peu plus loin.

Le procédé par pression est plus élégant, car il permet d'effectuer les deux opérations à la fois ; il exige toutefois que le récipient qui amène le liquide ait une certaine résistance, et s'applique mal aux liquides en touries, bonbonnes ou fûts en bois. Néanmoins il n'est pas à rejeter a priori même dans ce cas. Ainsi, au début de la guerre 1914-1918, les prin-

cipales poudreries de l'État, qui n'étaient même pas raccordées au chemin de fer, recevaient les acides sulfurique et nitrique par voitures, en bonbonnes. C'était pratique ! En les vidant, les ouvriers s'éclaboussaient. On a vite songé à élever les bonbonnes ou fûts et à les faire écouler par siphonnage ; mais il fallait amorcer le siphon, d'où le procédé du bouchon en caoutchouc à deux trous, dont l'un met le récipient sous une légère pression, le liquide sortant par l'autre. Quand on a par la suite utilisé les fûts et les wagons citernes, on a remplacé le robinet inférieur, que les dépôts obstruaient très vite, par une sorte de siphonnage par le haut, à l'air comprimé. D'où transvasement direct dans un réservoir de réserve (en l'espèce des citernes analogues à celles des wagons) à une hauteur quelconque et, par un procédé analogue de ce réservoir dans les organes de réaction.

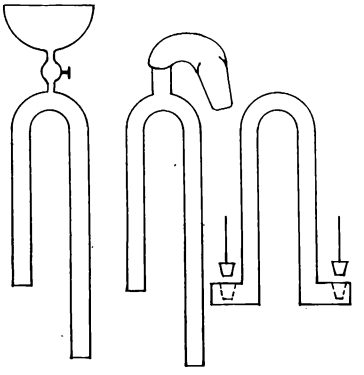


FIG. V-3 et 4. — Siphons divers.

A gauche : à entonnoir ; *au centre* : à bouteille ; *à droite* : à sabots.

Voici quelques détails sur la constitution des siphons, dont l'essentiel est toujours un tuyau recourbé en forme d'U. Au lieu d'amorcer en retournant, comme on le fait au laboratoire, le haut de l'U recourbé peut comporter une tubulure et un caoutchouc qu'on adapte à une bouteille pour la remplir d'eau. Même résultat en adaptant un aspirateur à cette tubulure : le liquide remonte à condition qu'à l'extrémité inférieure il y ait une garde de liquide. Les deux bouts du siphon peuvent être recourbés en *sabots* (voir fig. 3 et 4) ; bouchés par des tampons, ils rendent le siphon indésamorçable (sous réserve d'un amorçage initial).

Dans l'industrie des pétroles, les tank-steamers (ou plus simplement tankers) et les réservoirs sont vidés par pompes alternatives ou centrifuges. Ce sont elles aussi qui propulsent les fluides, dans les pipe-lines. Ceci nous conduit aux organes de manutention des liquides.

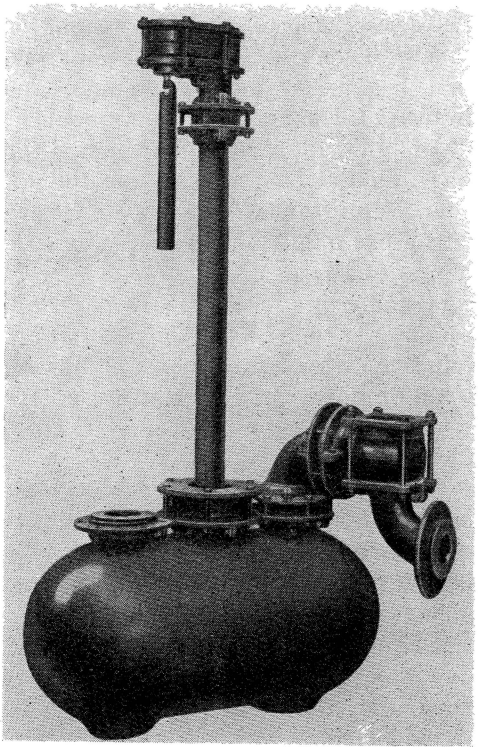
C. — ORGANES DE MANUTENTION

Le plus ancien procédé est le *monte-jus* (quand il s'agit de descendre, la gravité suffit ; la manutention des liquides est donc toujours une *élévation*). Il a succédé à l'escalier ou au monte-charge relevant les fûts ou touries, comme l'élévateur a succédé à la brouette. N'importe quel récipient qui s'emplit d'un liquide par un robinet 1 avec évacuation d'air par un deuxième robinet 2 peut, s'il est assez résistant, réaliser un monte-

jus au moyen de deux autres robinets, l'un pour injecter de l'air comprimé 3, l'autre étant le point de départ du refoulement 4.

L'opération se fait alors en deux temps : les robinets 1 et 2 ouverts, 3 et 4 fermés, il y a remplissage ; puis, par inversion des robinets, le refoulement se produit.

Si cette opération doit se faire souvent, il faut en rendre le jeu automatique. Dans ce cas, l'air comprimé est laissé en permanence, mais l'air s'échappe par un tube recourbé dont l'orifice est dans le haut de l'appareil. La pression est donc nulle et la charge du réservoir soulève le clapet sphérique et introduit le liquide. Quand celui-ci arrive à dépasser l'orifice du tube recourbé, l'air s'accumule, fait pression, le clapet sphérique retombe, le liquide s'échappe par le refoulement jusqu'à ce que son niveau soit plus bas que le point inférieur du tube recourbé, et ainsi de suite.



(*Cliché Kestner.*)

FIG. V-5. — Monte-acide automatique Kestner.

La Maison Kestner a encore perfectionné ces monte-jus en introduisant des transmissions mécaniques (fig. 5).

On conçoit que la dépense d'air comprimé, et par suite de force motrice, soit considérable. Mais il n'y a pas de pièce mécanique en contact avec le liquide chimique.

Si l'on ne craint pas l'emploi de l'air comprimé, il y a aussi, pour les faibles dénivellations tout au moins, l'*émulseur*, sorte de boîte où l'on réalise un barbotage de l'air comprimé dans le liquide, ce qui diminue sa densité moyenne : le poids de la colonne d'arrivée de liquide suffit alors à remonter un peu plus haut la colonne de refoulement, comme dans un tube en U où l'une des branches serait pleine de mercure et l'autre d'eau ou d'alcool. Il convient à des liquides plus où moins boueux, exige peu de surveillance et moins encore d'entretien. Il repart mal, en cas d'arrêt, avec les liquides sales. Son rendement mécanique est très faible.

La recherche de l'économie de puissance a conduit à l'emploi des *pompes*,

à piston ou centrifuges. N'importe quelle pompe peut être employée pour les manipulations de liquides chimiques, s'il n'y a pas réaction entre ces liquides et les métaux constitutifs de la pompe. Il y a lieu toutefois de faire les remarques suivantes : le mouvement alternatif de la pompe à piston, avec ses chocs inévitables, conduit à des pompes lentes, encombrantes, coûteuses, mais consommant peu de puissance. La pompe centrifuge, depuis la mise en service de pompes multicellulaires, permet de réaliser n'importe quelle pression. Toutefois, si le débit est très faible et la pression très élevée, il se peut qu'elle ne soit pas utilisable. En second lieu, la pression donnée par une pompe centrifuge est indépendante du liquide qu'elle manutentionne, mais à condition de la mesurer en colonne de ce liquide. Exemple : une pompe donnant 4 kg pour de l'eau ne donnera pas 4 kg d'alcool ; mais, si elle donne 40 m d'eau, elle donnera 40 m d'alcool. La puissance est sensiblement proportionnelle à la densité du liquide. (A ne pas oublier, pour ne pas griller les moteurs avec des liquides plus lourds que l'eau.)

Tandis que la pompe à piston donne une pression susceptible d'atteindre des valeurs très élevées (d'où danger en cas de fermeture ou obstruction du refoulement), la pompe centrifuge voit sa pression limitée en fonction de sa vitesse, de sorte qu'elle peut marcher avec un organe de réglage qui limite son débit et même avec le refoulement totalement fermé.

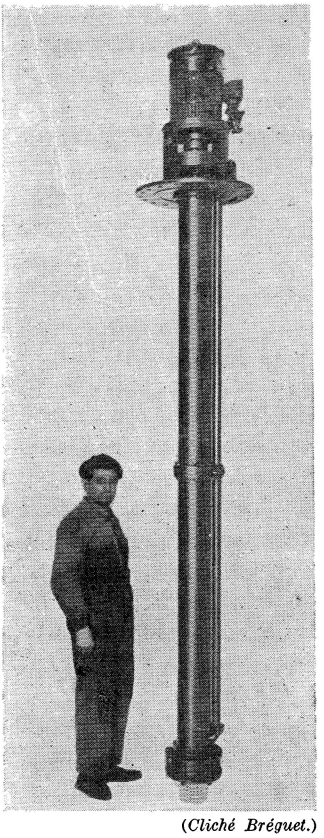
Le vrai problème des pompes chimiques s'est posé pour les liquides attaquant les métaux, autrement dit les acides et aussi certaines bases comme NH_3.

On a réalisé des pompes à piston en verre et ébonite, ce qui n'est guère pratique parce que bien fragile. On a aussi créé des pompes à piston liquide (pompe Ferraris), c'est-à-dire dont le mouvement est calculé de façon que le piston n'aille jamais au fond du corps de pompe. Il y a ainsi une couche de liquide qui n'est jamais évacuée ; en prenant un liquide inactif et non miscible, le piston, qui réalise le maximum infini de plasticité, ne cessera jamais de faire joint, ni la pompe de fonctionner.

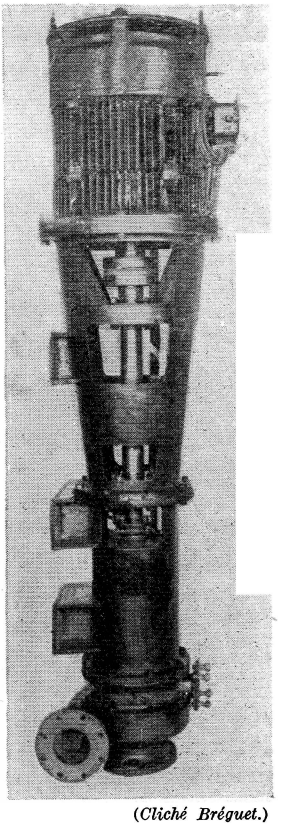
En réalité, ce problème a été longtemps mal posé ; on cherchait une pompe où il n'y ait pas du tout de corrosion. Or, en vertu du principe que nous avons appelé principe d'économie, il suffisait d'une pompe qui ne s'attaque que lentement.

Nous avons énuméré au chapitre II la gamme des aciers — et aussi celle des fontes — réfractaires aux acides ; il existe également des plombs, durcis à l'antimoine, réfractaires au moins à l'acide sulfurique. Le plus souvent on se contentera de fonte ordinaire, qui a une durée déjà suffisante par rapport à l'amortissement, et il suffira de dispositions un peu spéciales pour faire même des arbres en fonte. Le Comptoir des Grès met aussi sur le marché une pompe centrifuge en grès, avec aubage en grès et arbre en acier chemisé de grès. Mais la grande difficulté a été la matière

du joint élastique : segments de pompes à piston ou presse-étoupe de pompe centrifuge, il y a toujours, à la jonction des organes fixes et des organes mobiles, un point où il faut un corps souple et résistant à l'acide pour s'opposer à la fuite. D'ailleurs, pour les liquides coûteux, on ne pouvait tolérer, comme pour l'eau, que le presse-étoupe gouttât : en dehors de tout danger de corrosion, c'était une perte inadmissible.



(*Cliché Bréguet.*)



(*Cliché Bréguet.*)

FIG. V-6 et 7. — Pompes à acide.

Le premier brevet sur la question, celui de la *pompe Oxus*, consistait à placer le presse-étoupe de façon qu'il faille lutter contre une rentrée d'air et non contre une sortie d'acide ; la plus grande partie du presse-étoupe se trouvait donc hors du contact de l'acide, et l'arbre entrait du côté de l'aspiration unique. Le même résultat est obtenu dans les pompes à deux ouïes (Wauquier).

Un autre procédé (*pompe Kestner*) consiste à monter l'arbre verticalement et à supprimer le presse-étoupe. Il y a fuite d'acide, mais, comme

l'arbre est entouré d'un tuyau vertical très haut, cette fuite s'arrête quand la hauteur du liquide dans le tuyau équilibre la pression en ce point, pression d'ailleurs réduite par l'aspiration même de la pompe.

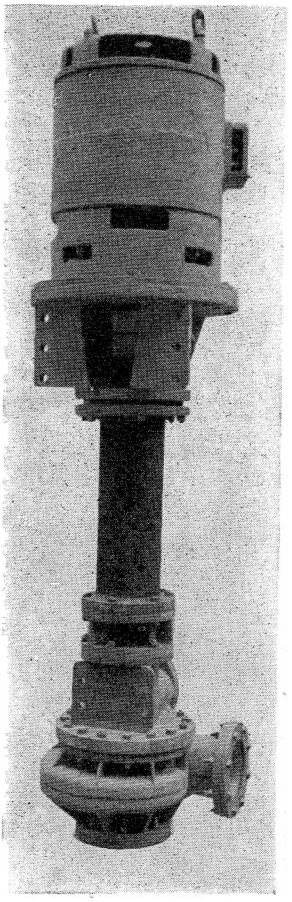


FIG. V-8. — Pompe à acide.

Kestner fait aussi des pompes à piston monocylindriques, à corps de pompe ouvert dans le haut, avec piston lisse en ferro-silicium coulissant dans une manchette rainurée formant joint à labyrinthe, excellentes pour des acides peu dilués. Rappelons, pour être bien compris, qu'une conduite présentant une série d'étranglements et d'élargissements successifs oppose une grande résistance à l'écoulement et supplée ainsi à un joint (voir fig. 6, 7 et 8).

Tous ces brevets sont maintenant dans le domaine public. Bréguet, Rateau, Pfyffer, Jeumont, etc. font des pompes à produits chimiques.

D'une façon ou de l'autre, on peut dire que le problème est aujourd'hui résolu.

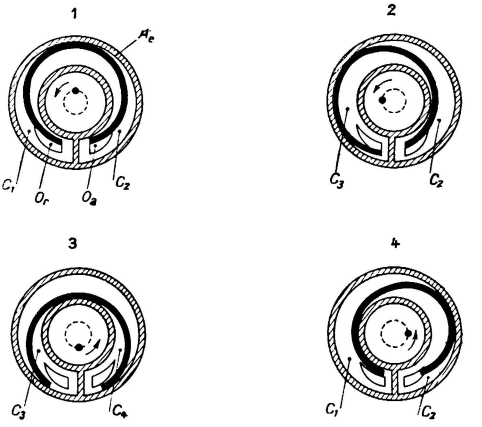


FIG. V-9. — Pompe Mouvex (schéma).

A_e : Anneau excentré ; O_a : Orifice aspiration ; O_r : Orifice refoulement.
En 1 : la cavité C_2 se remplit ; C_1 se vide.
En 2 : la cavité C_2 se remplit ; C_3 se vide.
En 3 : la cavité C_4 se remplit ; C_3 se vide.
En 4 : les cavitée C_2C_3 se remplissent ; C_1 se vide.

Il y a aussi le problème des liquides non corrosifs, mais difficiles à manipuler.

La *pompe Mouvex* peut aspirer des liquides usuels à très grande profondeur jusqu'à la limite (ou presque) de la hauteur barométrique ; d'autre part elle manutentionne les liquides visqueux

(huile, mazout, encres d'imprimerie). Elle comporte deux cylindres concentriques, l'un creux fixe, l'autre tournant dans le premier, et une cloison fixe dont le but est d'empêcher la communication entre l'aspiration et le refoulement. Un troisième cylindre, excentré par rapport à l'axe du cylindre fixe, oblige le cylindre mobile (rainuré à cause de la cloison fixe) à se déplacer en restant toujours tangent au cylindre fixe ; il isole ainsi, entre celui-ci et la cloison, tantôt une grande chambre d'aspiration qui se remplit, tantôt une chambre de refoulement qui écoule le liquide. La figure 9 montre les quatre positions possibles du mobile.

Pour terminer la question des manutentions des liquides, disons un mot de la robinetterie et des tuyauteries.

D. — ROBINETTERIE ET TUYAUTERIES

Robinetterie.

Dans la robinetterie courante, étudiée pour l'eau et la vapeur, le bronze joue un très grand rôle ; il a l'avantage en effet de ne donner lieu qu'à des frottements très doux. Par malheur il est sensible à l'action des bases alcalines, NH_3, soude, potasse, comme aussi à celle des acides qui corrodent surtout le zinc qu'il contient. Comme d'autre part la vapeur surchauffée agit également sur le bronze, son emploi de plus en plus fréquent a amené la création de toute une robinetterie en acier inoxydable, coûteuse mais susceptible de rendre des services réels dans l'industrie chimique.

La robinetterie d'acide fait un grand emploi des plombs durcis, plomb antimonieux ou régule. Il y a aussi des robinets en grès.

Les principaux types sont :

a) Le *robinet à boisseau.* Sur la tige de manœuvre est fixé un cylindre, traversé diamétralement par une perforation circulaire ou ovale : c'est le boisseau. Dans une certaine position, cette perforation se place dans l'axe des tubulures d'arrivée et de départ : le robinet est ouvert. Dans la position à 90° de la précédente, pas de passage au contraire. Le boisseau est dit « foncé » quand le corps du robinet, qui porte les deux tubulures, les réunit par une cavité fermée dans le bas. Le boisseau est dit « ouvert » quand il traverse de part en part cette cavité, dans laquelle il est souvent maintenu par un écrou (dans cette disposition, l'écrou peut favoriser une légère fuite). Les robinets en grès sont presque tous à boisseau (voir fig. 10).

Ces robinets marchent au quart de tour.

b) Les *vannes ou robinets-vannes à clapet.* L'arrivée dans l'appareil comporte une sorte de coude, de façon à rendre le courant vertical à travers une pièce métallique comportant un trou et formant siège de

soupape. La tige commande une véritable soupape ou clapet, qui ouvre ou intercepte la communication avec la sortie, elle-même coudée. On peut serrer plus ou moins la soupape sur son siège en tournant à la demande la tige qui manœuvre par filetage dans un écrou fixe.

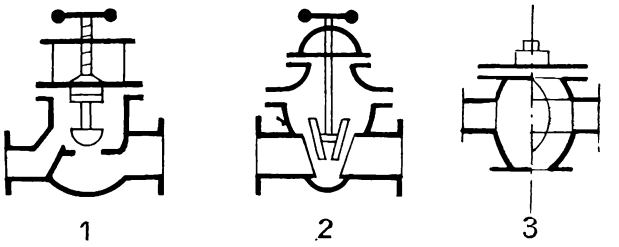


FIG. V-10, 11 et 12. — Vannes diverses.

1 : à soupape ; 2 : à opercules ; 3 : à boisseau.

Du coude de sortie, elle ressort par un presse-étoupe.

La vanne ne ferme bien que si le siège et la soupape sont et restent soigneusement rodés. Il faut en outre que le ou les presse-étoupe restent étanches (voir fig. 11).

c) La *vanne à double opercule* ne comporte pas de coude, mais deux sièges, verticaux ou ayant un faible fruit, entre lesquels s'insère une double pièce, en forme de coin : ce sont les deux opercules (voir fig. 12).

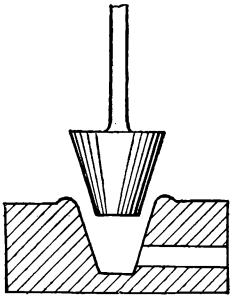


FIG. V-13. — Tampon.

d) La *vanne à tampon* en est une variété. Les deux opercules sont réunis en un cône, le siège double est un cône creux avec orifices d'entrée et de sortie.

Beaucoup de vannes à acide, en plomb, sont ainsi faites.

e) Il y a aussi des *vannes à membranes* (caoutchouc en général) qui par déformation forment ou non soupape sur un siège rigide. Leur usure est assez rapide, mais elles ne comportent pas de frottements de métal sur métal.

En supprimant le corps de la vanne et en plaçant le siège conique dans le fond d'un récipient ouvert, on a le dispositif du *tampon*, fréquemment employé pour les liquides très corrosifs (voir fig. 13).

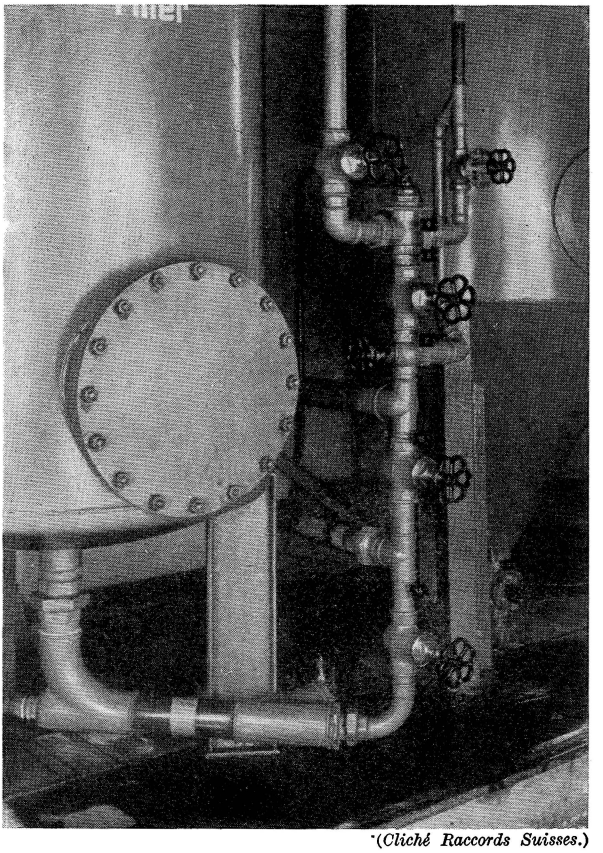
L'angle du tampon doit être assez aigu pour que la portée se fasse par une surface suffisante, et il faut entretenir assez soigneusement la conicité du tampon et de son siège.

C'est un dispositif rustique et pratique, mais le récipient récepteur doit être constitué de façon que, si le tampon fuit, rien ne déborde, c'est-à-dire qu'il faut en monter les bords assez haut.

Il reste aussi la ressource du *joint plein* : dans le joint à brides d'une tuyauterie, on insère une feuille pleine. Pour rouvrir, il faut défaire le joint, donc perdre un peu de liquide.

Tuyauteries.

Le tuyautage le plus économique pour les petits diamètres est celui en fer, pour les gros en fonte. Le premier se fait toujours avec jonctionnement par brides et contre-brides ou par mamelons vissés. Le com-



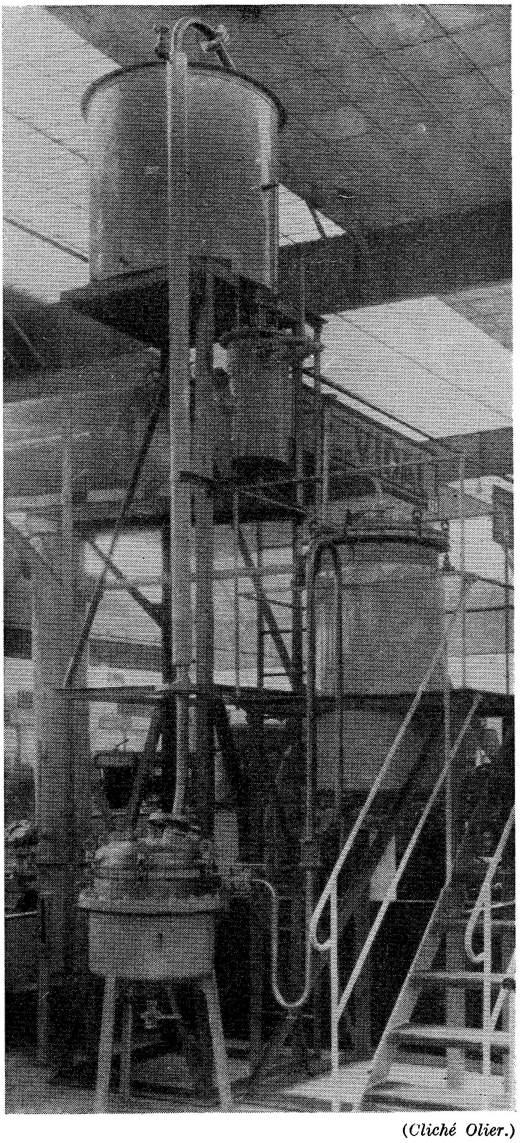
(*Cliché Raccords Suisses.*)

FIG. V-14. — Raccords en fonte malléable.

merce fournit toutes prêtes des pièces en forme de coudes, T, Y, croix, etc... (voir fig. 14). On peut aussi se raccorder par soudure autogène.

La fonte se fait aussi à brides, avec joints plastiques, ou par le dispositif emboîtement-cordon. Pour le grès également, mais les brides au

lieu d'être des plateaux perpendiculaires au tube sont des bouts coniques (voir les catalogues).



(*Cliché Olier.*)

FIG. V-15. — Marmite Olier.

Le plomb soudé à l'étain ou à l'autogène coûte assez cher, mais permet les parcours les plus compliqués. Il évite une multitude de joints, à vis ou à brides, qui constituent toujours un risque de fuites et de pertes de liquide. Il peut être pur ou durci par addition d'antimoine, de tellure, etc.

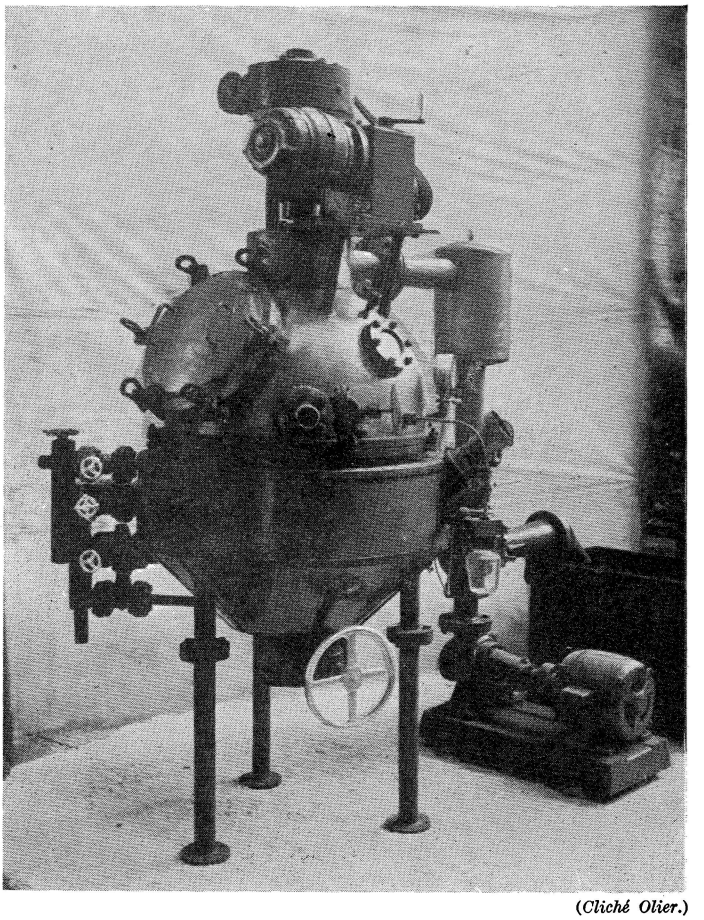
E. — ORGANES DE RÉACTION

La sulfonation, la fusion alcaline, la nitration, l'éthérification et l'alcoolation dans la fabrication des matières colorantes constituent des cas très fréquents de ce problème. Un grand nombre de doubles décompositions de solutions salines sont dans ce cas, lorsqu'il n'y a pas de précipitation, ainsi que la concentration des solutions qui, par refroidissement ultérieur, doivent donner des sels.

Elles s'opèrent dans des récipients ou *marmites*, clos ou non, parfois munis d'agitateurs et disposés tantôt pour être chauffés, tantôt pour être refroidis. Quand il est nécessaire d'opérer sous une pression élevée, on leur donne le nom d'*autoclaves* et, lorsqu'il y a chauffage, de *chaudières*. Ils sont généralement en tôle, cuivre ou fonte, parfois doublés de plomb

ou émaillés. Certains sont montés sur tourillons, de façon à pouvoir se vider par basculement.

Des fontes spéciales, comme celle de la Société S. P. M., ou autres, sont parfois employées ; le catalogue des Éts Olier comporte les figures reproduites ici (fig. 15 à 19).



(Cliché Olier.)

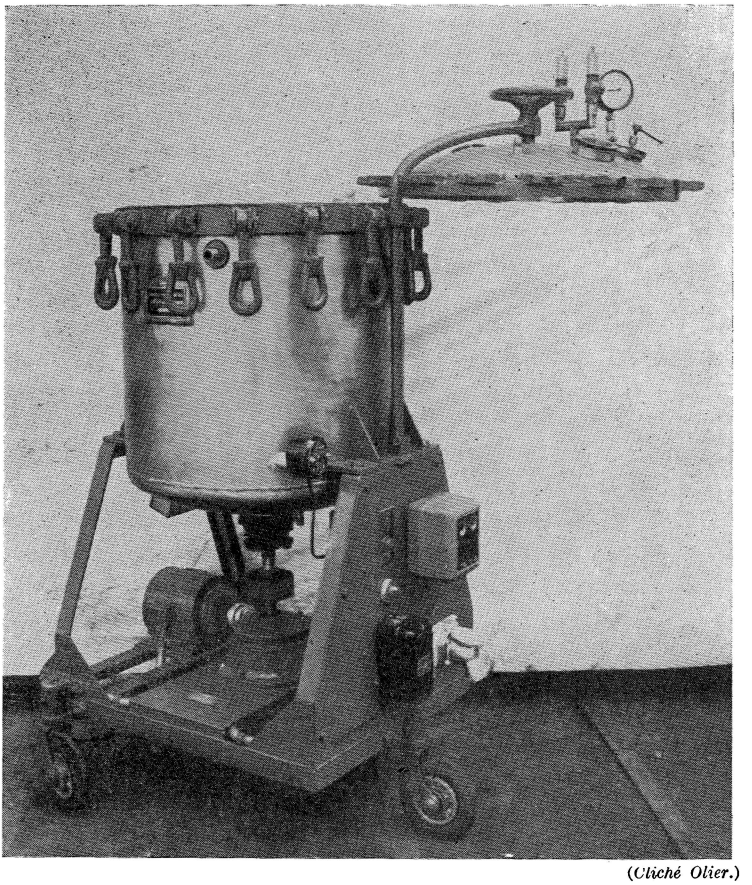
FIG. V-16. — Marmite sphérique Olier.

Pour les fontes émaillées ou plombées, la Maison Danto-Rogeat de Lyon présente des autoclaves, avec ou sans agitateur, pour des pressions de 25 à 30 kg/cm², et variant de 1 à 1 000 l (fig. 20).

Elle fabrique aussi des grignards ou marmites pouvant aller jusqu'à 3 000 l, mais sans pression. Les uns et les autres peuvent comporter une tubulure de vidange inférieure.

Parfois le couvercle est inutile, par exemple pour certaines diazotations ou nitrations, ou bien est remplacé par un simple panneau de bois.

Sont également à considérer les appareils hémisphériques, entourés d'une double enveloppe généralement en tôle, pour chauffage par la



(*Cliché Olier.*)

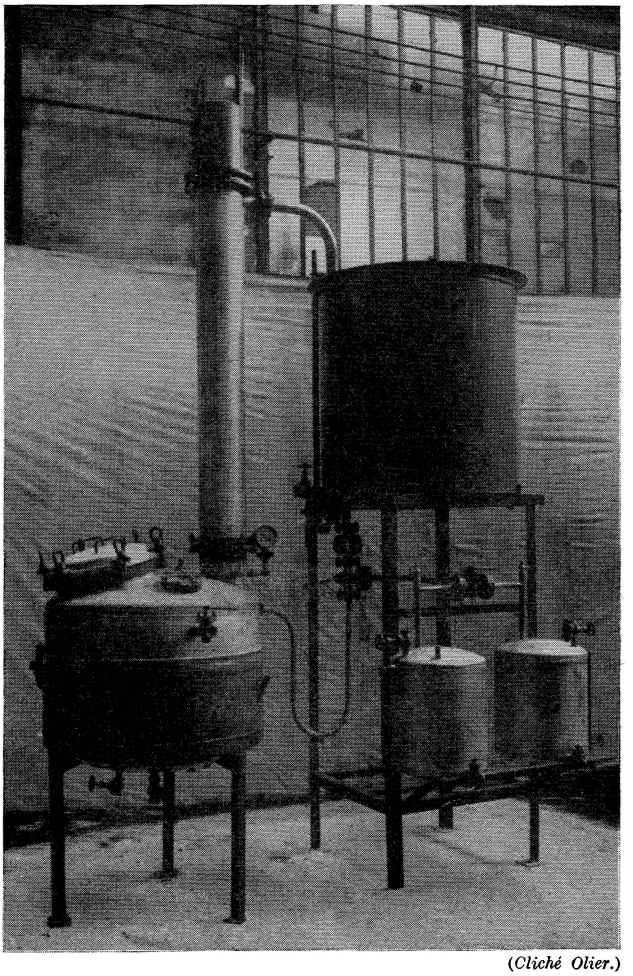
FIG. V-17. — Autoclave Olier.

vapeur ou refroidissement par l'eau ou la saumure, et munis d'un dispositif de basculement. La vapeur (ou l'eau) doit arriver par l'un des tourillons et l'agitateur doit être indépendant de la cuve et coulissant, de façon que ni l'un ni l'autre ne gênent le mouvement de bascule (voir fig. 21).

Dans tous ces appareils, les agitateurs sont le plus souvent mus par un jeu d'engrenages situés dans le haut de l'appareil. Il convient de les

exiger non bruyants. Aux grandes vitesses, il faudrait souhaiter pour les engrenages un bain d'huile, mais dans la pratique ce cas est très rare.

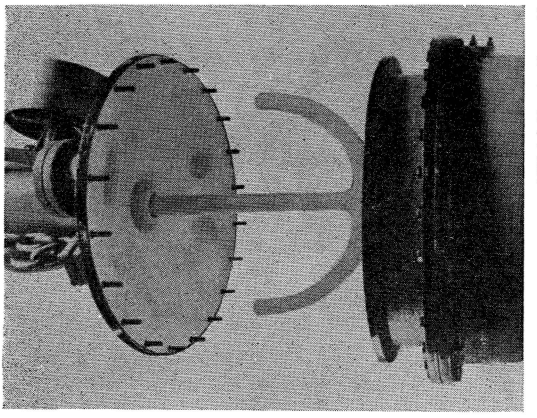
Les *évaporateurs et concentrateurs* présentent en général la disposition



(Cliché Olier.)

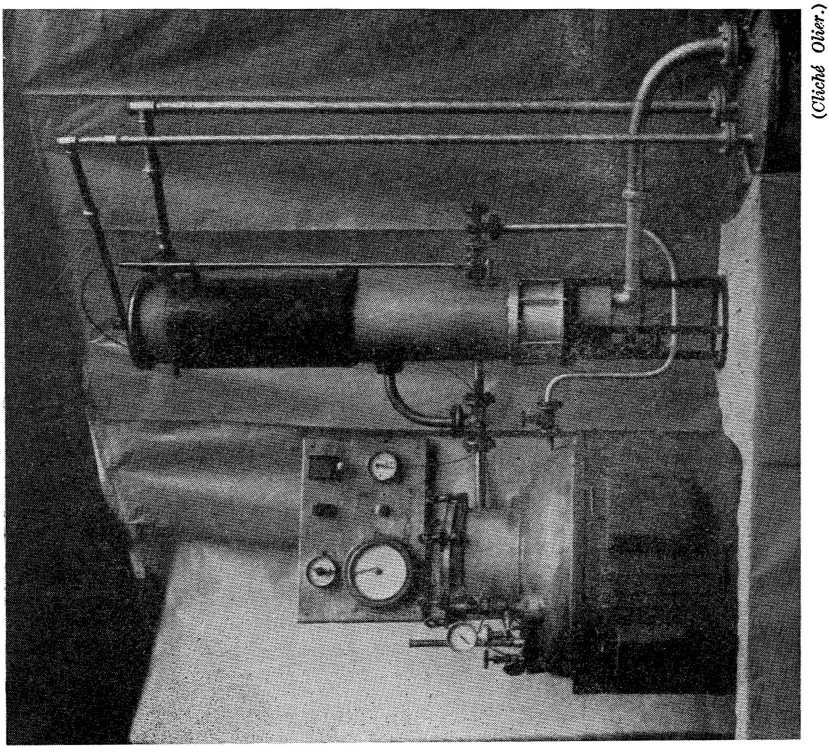
FIG. V-18. — Ensemble Olier.

des derniers appareils décrits, mais le basculement ne s'y emploie guère. Le soutirage par une tubulure inférieure est plus simple, à condition que l'on puisse se procurer une robinetterie pratique pour l'obturation et qu'il s'agisse d'un liquide véritable et non d'un liquide pâteux ou mélangé de particules solides (boues, cristaux ou grumeaux). Sinon, il faut employer



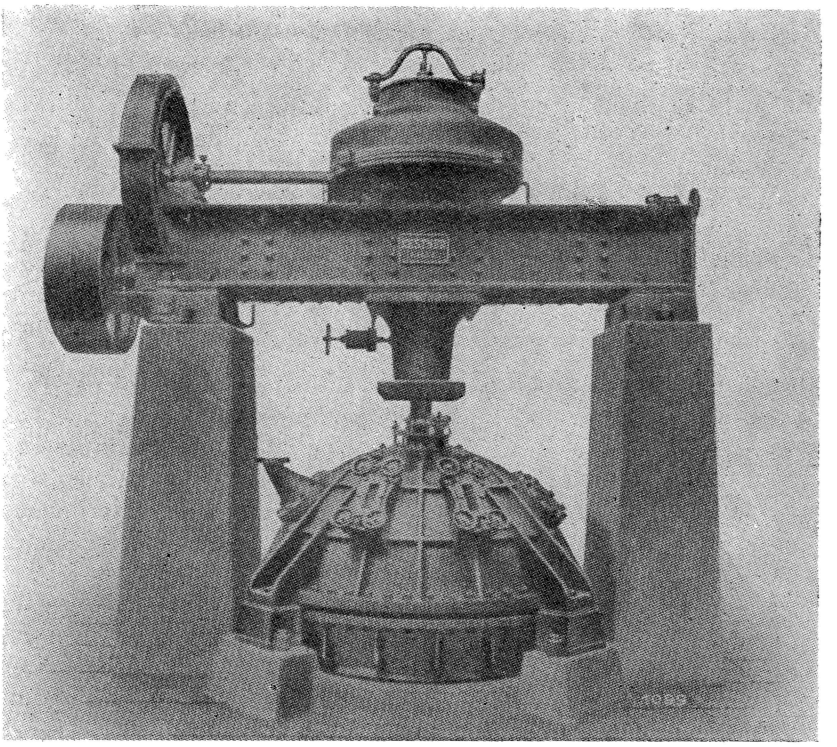
(*Cliché Danto-Rogeat.*)

Fig. V-20. — Autoclave à agitateur émaillée.



(*Cliché Olier.*)

Fig. V-19. — Second ensemble Olier.



(*Cliché Kestner.*)

FIG. V-21. — Marmite hémisphérique à agitateur basculant.

un dispositif à tampon, lequel porte parfois le nom de carotte (marmites à acide nitrique, extraction du bisulfate).

Dans certains cas, par exemple pour la fusion alcaline, il suffit de récipients en tôle. N'importe quel chaudronnier est alors capable de construire ces appareils.

Ne pas oublier de prévoir, dans les couvercles, deux ou trois tubulures en attente. On s'aperçoit toujours après coup qu'il est utile de pouvoir plonger un thermomètre ou prélever un échantillon en cours de réaction. Les corps qui doivent réagir s'introduisent eux-mêmes par une ou deux de ces tubulures (voir fig. 22).

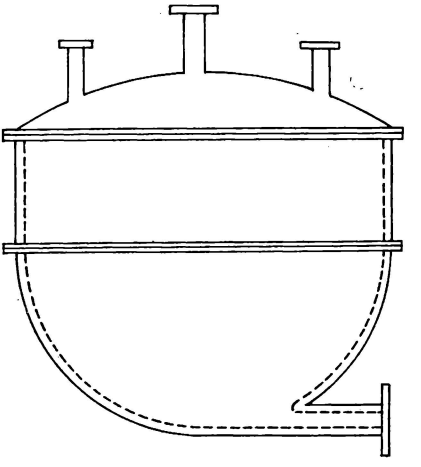


FIG. V-22. — Marmite à nitrate.

Chauffage.

Le chauffage peut être obtenu soit par un foyer extérieur en briques dans lequel plonge la chaudière ou l'autoclave, soit par une double enveloppe en tôle destinée à la vapeur comme nous l'avons vu plus haut, soit par un serpentin de vapeur plongé dans le liquide. Le foyer en briques se fait avantageusement avec une grille et un chicanage permettant de réaliser le « retour de flamme » qui utilise plus complètement la chaleur des fumées (voir fig. 23). Dans l'appareil classique à acide chlorhydrique, dit « four à sulfate », les flammes viennent lécher la surface libre du liquide.

Le refroidissement, fréquent dans les nitrations, s'obtient par l'un de ces deux derniers procédés mentionnés ci-dessus, double enveloppe ou serpentin.

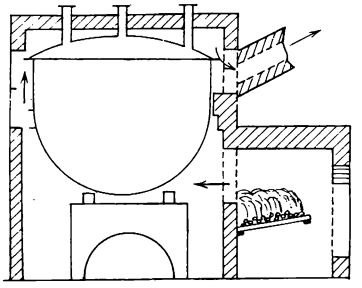


FIG. V-23. — Retour de flammes.

Disons encore quelques mots sur les rapports entre les actions thermiques et les agitateurs. Lorsqu'il s'agit de liquides miscibles, la nature a pourvu d'elle-même à l'homogénéisation de nos mélanges. Mais on a parfois des liquides peu miscibles ; et, lorsque nous étudierons les mélanges de solides et de liquides, ce sera pire encore. De plus, si l'on veut aussi une température à peu près constante dans la masse, on peut avoir un autre intérêt à agiter. Soit par exemple une réaction qui doit se passer entre 130 et 150°C. Si la paroi extérieure est chauffée par un fluide à 150°C, le milieu n'arrivera jamais à la température voulue ; si l'on dépasse 150°C à la paroi, et que ce soit toujours la même partie du liquide qui soit en contact avec celle-ci, on sortira des limites imposées.

En général le chauffage, par les différences de densité qu'il crée, entraîne un brassage dans le plan vertical, mais celui-ci est parfois trop lent et trop régulier.

Agitation.

Au laboratoire, l'agitation à la main réalise le maximum d'irrégularité et par suite le rendement optimum. Dans l'industrie, où ces opérations doivent se faire par mouvements mécaniques, on arrive toujours à un état de régime peu favorable à un bon mélange. Les agitateurs sont, en général, formés par des arbres sur lesquels sont attachées des palettes.

Ils ont l'inconvénient de créer un mouvement d'ensemble. Il y a

intérêt à les excentrer (voir fig. 24), car alors ce mouvement d'ensemble, s'il se produit, amènera successivement des couches différentes au contact avec les parties en repos.

En inclinant les palettes sur l'horizontale, on crée des mouvements hélicoïdaux qui favorisent beaucoup l'agitation (fig. 25).

Parfois on emploie deux agitateurs excentrés ou des palettes courbes. Leur action sur le liquide, notamment la vitesse qu'elles lui impriment, n'est plus tangentielle ; le liquide est projeté contre la paroi et ricoche contre celle-ci.

Un procédé très efficace est l'agitation par l'air comprimé au moyen d'un serpentin à trous ; les bulles sont très irrégulières. Mais une pression notable est nécessaire et le coût d'exploitation élevé. Ce procédé peut s'employer même quand l'agitateur est difficile

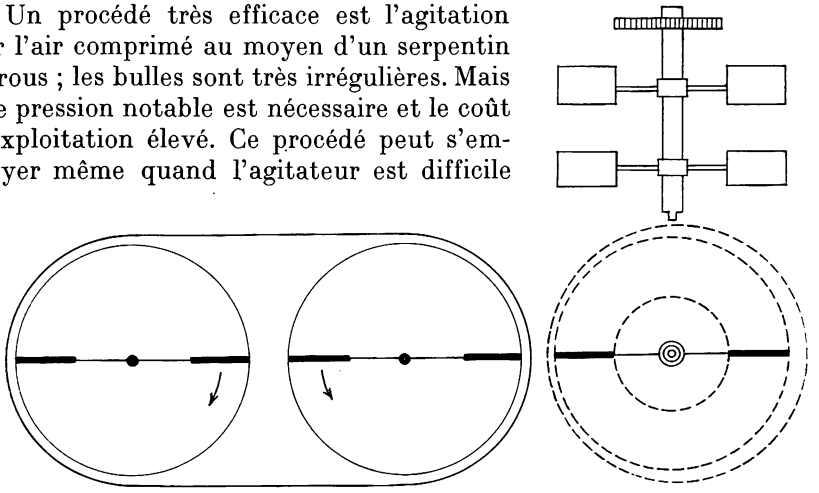


FIG. V-24. — Schéma d'agitateurs.

A gauche : double hélice ; *à droite* : excentré.

à réaliser à cause des corrosions. Un séparateur d'huile est souvent à prévoir, l'air comprimé en étant parfois souillé.

Par des arbres à came, on peut aussi remplacer le mouvement de rotation uniforme de l'agitateur par un mouvement variable, très efficace.

En matière d'agitation, des progrès récents ont été réalisés en utilisant les connaissances modernes relatives à la turbulence des fluides. S. E. M. (Société pour la séparation, le mélange et l'émulsion) a créé un tube-sonde mobile que l'on peut plonger dans un bac et qui applique le principe de la pompe centrifuge noyée.

Il y a mieux :

Le contact, de l'activité duquel dépend l'activité des réactions, est favorisé par les phénomènes de turbulence, pulvérisation de l'un des constituants et projection du deuxième constituant en lame mince, avec choc contre le jet d'entrée. Tel est l'intégrateur S. E. M.

Un maximum d'agitation est obtenu par les ultrasons. Chacun sait qu'on désigne ainsi les vibrations sonores, mais non audibles à cause de leur fréquence élevée. Il a été remarqué que leur action favorise certaines réactions, et des applications, au moins à l'échelle laboratoire, en ont déjà été faites.

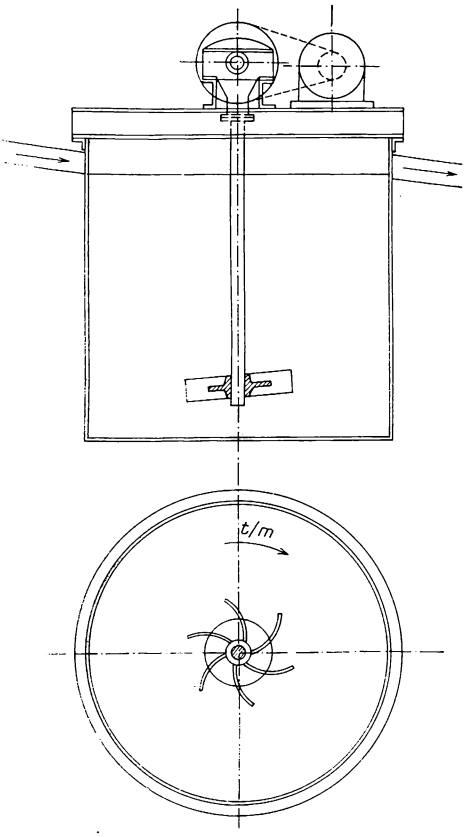


FIG. V-25. — Agitateur à turbine inclinée (syst. Dorr).

Moritz utilise des aubages de pompes centrifuges, parfois avec guidages complémentaires, et Quint applique le principe de l'hélice horizontale placée au bas d'un cône (ou demi-hyperboloïde) qui communique au mélange un mouvement ascendant dans la partie annulaire, descendant au centre (fig. 26).

On a même employé des roues à deux ouïes (Bignier et Schmidt-Laurent).

F. — ORGANES DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION

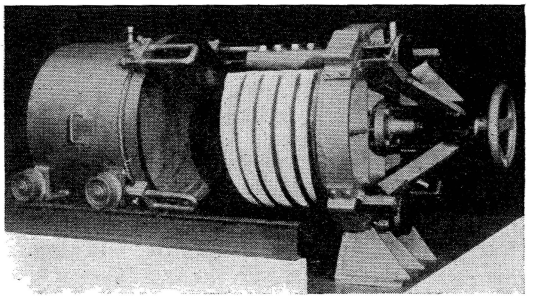
Lorsqu'une réaction a produit un mélange de deux liquides, il peut être nécessaire de les séparer.

Bien entendu, si les liquides sont miscibles, aucun procédé mécanique ne peut conduire au résultat. Il faut alors expulser l'un des liquides par distillation (nous rentrons dans le cas ultérieur où il y a un élément gazeux) ou provoquer par refroidissement la congélation ou la cristallisation d'un des composants (cas d'un élément solide).

Examinons brièvement le cas des liquides contenant une petite quantité d'impuretés solides. C'est au fond un filtrage, qui sera traité plus loin, mais un filtrage spécial où le solide est à considérer comme sans valeur, donc à ne pas récupérer.

Le filtre Hiebig est une cuve sous pression modérée, dans laquelle plongent des poches filtrantes ayant une grande surface par rapport au volume total. Le rendement est convenable tant qu'il n'y a pas beaucoup de solides. La boue tombe au fond (voir fig. 27).

Le filtre à tubes amovibles dérive des couches filtrantes (gravier, sable gros, sable fin ou coke broyé, coke menu, tout venant), mais la masse y est prise entre deux tubes concentriques perforés, avec fermeture autoclave, le tout dans une enveloppe autoclave.



(*Cliché Moritz.*)

FIG. V-26. — Turbo-émulseur.

Dans le cas de liquides non miscibles, il suffira de laisser opérer la densité, donc d'employer de simples récipients de décantation munis d'organes de soutirage. (Le plus simple et le plus réglable d'entre eux étant le siphon.)

C'est ici le lieu de parler du vase Alfa-Laval, très employé pour la purification des huiles ou l'écrémage du lait, mais qui paraît susceptible

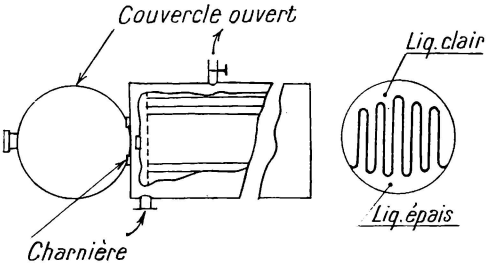


FIG. V-27. — Filtre Hiebig.

d'applications chimiques : c'est une sorte d'essoreuse à liquide, la force centrifuge contribuant à l'action séparatrice. Dans une carcasse tourne un arbre vertical, maintenu par deux paliers et comportant un tube central. A cet arbre est fixé le bol : le mélange arrive sous une certaine pression par le tube central, le plus lourd tombe au fond, remonte par la paroi et sort par un orifice judicieusement placé. Les parties plus légères remontent le long de disques coniques solidaires de l'arbre et communiquant par des orifices à leur partie inférieure. Un second déver-

soir les extrait. Les impuretés restent collées à la paroi du bol. Quand il y en a trop, ce dont on est averti par le fonctionnement du déversoir de trop-plein, il faut arrêter et nettoyer. Dans la carcasse, un plateau fixe correspond à chacun des déversoirs. Citons aussi les appareils Sharples et les turbo-filtres S. E. M.

Depuis peu est apparu en outre, pour la purification, le procédé des échangeurs d'ions qu'il pourrait paraître logique d'introduire ici, mais, son appareillage reposant sur la filtration, nous le retrouverons plus loin.

Remarques générales.

Si nous suivions historiquement les réalisations des divers appareils décrits dans ce chapitre et si nous avions des catalogues rétrospectifs, nous constaterions :

1° Que les unités deviennent de plus en plus grandes.

2° Que les premiers de ces appareils ont été réalisés au moyen de procédés empiriques, par de simples chaudronniers, puis que s'y est ajouté tout d'abord un doublage quelconque.

Mais qu'ensuite s'est manifestée une tendance toujours croissante vers une construction étudiée et spécialisée, en ce qui concerne non seulement le constructeur, mais aussi le but à atteindre.

3° Qu'on y adopte de plus en plus les organes d'un travail conduit scientifiquement : thermomètres, manomètres, indicateurs de niveau (dérivés de l'indicateur à vases communicants, à pression d'air).

Ces remarques viennent corroborer les principes généraux exposés au début du présent ouvrage.

CHAPITRE VI

MATÉRIEL POUR PHASES SOLIDE ET LIQUIDE EN PRÉSENCE L'UNE DE L'AUTRE

Les organes de préparation s'appliquant tant aux solides qu'aux liquides destinés à être mis en présence ont été étudiés précédemment à l'occasion de chacune de ces phases.

A. — ORGANES DE MISE EN CONTACT

Il y a lieu seulement d'examiner une série d'engins qui peuvent être envisagés indifféremment comme organes de préparation ou organes de réaction : ce sont en somme les organes de mise en contact, les malaxeurs et les mélangeurs.

Mélangeurs.

On donne plus spécialement le nom de mélangeurs aux organes destinés à réunir un liquide avec un solide soluble ou susceptible de se mettre en suspension. Lorsque le corps est soluble, cas le plus simple, le mélange se fait de lui-même.

On peut jeter le solide dans un récipient quelconque, contenant le liquide, et laisser le mélange se faire. Néanmoins il est bon de prévoir une agitation, soit mécanique, soit par air comprimé, comme on l'a expliqué à propos de la phase liquide. Dans bien des cas, il faut aussi chauffer ; on y parvient souvent par un foyer extérieur. Un exemple en est offert par la cornue utilisée pour la fabrication de NO_3H et composée de trois parties : dôme, virole et cul d'œuf. Ce dernier est muni d'une tubulure pour la vidange du résidu qu'on obtient à l'état de fusion. Le dôme porte les tubulures à gaz, à thermomètres et à chargement. Les trois parties sont assemblées par des joints à emboîtement, que l'on garnit de mastic d'amiante. Ces cornues se font en fonte (voir fig. V-22).

Au chapitre de la phase liquide ont été décrits divers types de marmites et chaudières, émaillées ou plombées ; mais la tôle et la fonte apportent la solution la plus simple.

Évidemment, à la longue, tôle et fonte s'attaquent ; mais, au nom du principe d'économie, il y a souvent intérêt à les employer. Le foyer qui chauffe ces cornues est un massif de maçonnerie creux ; à la partie inférieure se trouvent la grille et le foyer avec sa porte. Le dessous de la grille, dit cendrier, doit contenir un peu d'eau dont l'évaporation rafraîchit les barreaux de la grille. Les flammes lèchent le fond de la cornue et, par une série de canaux, s'élèvent en en faisant le tour : c'est ce qu'on appelle le retour de flammes (voir fig. V-23) comme nous l'avons dit pour les liquides.

D'autres fois, on chauffe à la vapeur. Il y a alors deux procédés : d'une part la double enveloppe, où la vapeur circule soit directement, soit

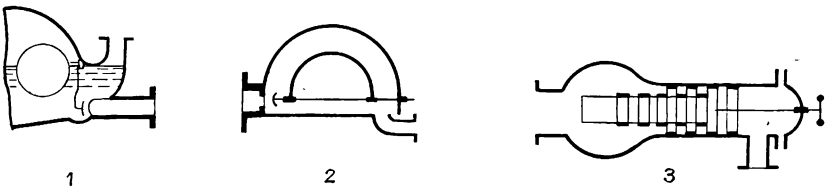


FIG. VI-1. — Purgeurs divers de gauche à droite.
1 : Purgeur à flotteur ; 2 : Purgeur à dilatation ; 3 : purgeur à labyrinthe.

dans un serpentin annulaire ; et d'autre part le serpentin plongeant dans le mélange. L'eau de condensation est évacuée par un appareil appelé *purgeur*, dont le rôle est de ne laisser sortir que l'eau et d'éviter les pertes de vapeur.

Ces derniers engins appartiennent à trois types : 1° les purgeurs à flotteur, dans lesquels l'eau, par son poids relativement bas, s'ouvre un passage qui se referme quand elle est évacuée parce que le flotteur retombe ; 2° les purgeurs à dilatation où une tige, dilatée par la vapeur qui arrive, pousse une soupape dans l'orifice et la retire dès que l'eau, succédant à la vapeur, parvient à son contact et la refroidit ; 3° les purgeurs à labyrinthe, basés sur les principes suivants : *a*) les liquides s'écoulant par des orifices longs et étroits font joint pour les gaz ; *b*) en outre, en alternant une série de ces orifices avec des parties dilatées, on crée des chambres de détente qui permettent à la pression atmosphérique d'équilibrer une pression beaucoup plus forte (voir la fig. 1).

Un procédé élégant, qui combine l'agitation et le chauffage, consiste à lancer la vapeur dans le liquide : c'est le barbotage de vapeur. Mais il faut pour cela qu'il n'y ait pas d'inconvénient à étendre le mélange d'eau (1).

(1) Noter que l'effet thermique est, en général, très supérieur à l'effet de dilution. (Voir par analogie évaporateur Prache et Bouillon ou analogue chap. VIII.)

Il faut aussi prendre les précautions voulues pour que, à l'arrêt, le vide produit par la condensation de la vapeur n'aspire le mélange ni dans la canalisation de vapeur ni même dans la chaudière. Tel est le rôle du *reniflard*, analogue au purgeur à dilatation, mais fonctionnant pour l'entrée d'air à froid et se refermant lorsque la conduite alimentée en vapeur se réchauffe.

Lorsqu'il est nécessaire de refroidir, utiliser la double enveloppe à eau froide (se reporter au chapitre phase liquide) ou les serpentins à eau ou à mélanges réfrigérants.

Tours.

Un autre mode de mise en contact des solides et des liquides est le dispositif de la tour, qui a des applications très étendues dans l'industrie chimique. C'est un récipient vertical, où l'un des corps se déplace par simple gravité, l'autre s'élevant parfois par un phénomène de diminution de densité. Dans l'industrie de la cellulose, on obtient ainsi le contact du bois et du bisulfite en solution. Nous les retrouverons plus employées encore, dans le cas où il y a un gaz.

Les dissolutions aqueuses peuvent aussi être préparées par arrosage, surtout lorsqu'on les veut très concentrées ; il y a là une sorte de circulation méthodique : l'eau, pulvérisée sur la couche de solide étendue sur un support filtrant, s'enfonce dans cette couche en se chargeant de plus en plus du soluble.

Malaxeurs.

Les malaxeurs sont surtout des mélangeurs à agitation mécanique, où le mélange se présente sous une forme variant de la boue à la pâte. Le problème de les chauffer ou de les refroidir se présente comme pour les mélangeurs.

Le malaxeur se fait avec agitateur à palettes, horizontal ou vertical. La difficulté, dans le type vertical, réside dans la crapaudine, support de l'arbre, qui doit être constituée en matériaux aptes à des frottements mécaniques, lesquels ne sont en général pas appropriés au contact des corps chimiques. Les malaxeurs, en raison de l'état plus ou moins boueux du mélange, absorbent une puissance assez importante. Il faut donc veiller avec soin à ce qu'ils ne s'arrêtent pas en cours d'opération, parce qu'alors la puissance de redémarrage devient tellement élevée qu'on n'y parvient plus, surtout si, avec le temps, le mélange tend à faire prise. C'est le bourrage des malaxeurs à superphosphate ou à béton.

La grande industrie du superphosphate emploie un nombre considérable de malaxeurs divers, tous plus perfectionnés les uns que les autres. En fait, les plus simples sont les plus satisfaisants, malaxeurs Moritz et

Maguin, tous deux à clapets inférieurs. Le premier est décrit comme suit :

Mélangeurs-malaxeurs.

Lorsqu'on a affaire à une pâte relativement épaisse, comme c'est le cas dans la fabrication d'une pâte ou d'un superphosphate, ou s'il s'agit du lavage d'un précipité lourd, le genre d'agitateurs agissant par la force vive ne peut convenir.

On a recherché, pour ce cas, différents appareils et trouvé un agitateur à la fois très simple et très efficace.

De toutes les combinaisons étudiées, la meilleure est celle que représente la figure 2, pour un malaxeur à superphosphate.

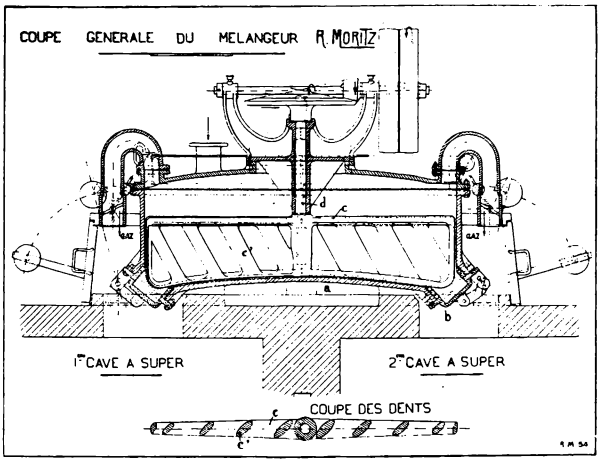


FIG. VI-2.
Malaxeur à superphosphate, type Moritz (schéma).

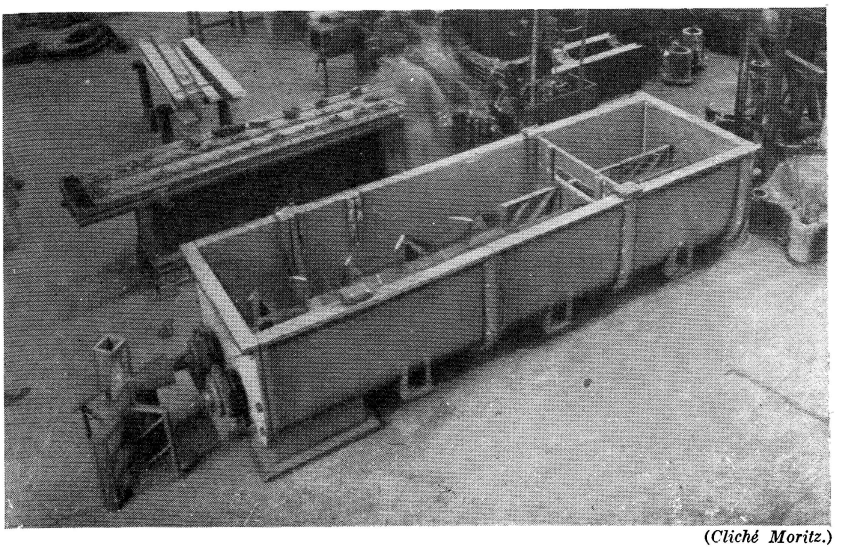
L'agitateur proprement dit se compose d'un double bras relativement assez haut, constitué par un cadre extérieur renfermant des dents inclinées. Vues sur un même plan, toutes les dents sont inclinées dans le même sens par rapport à la verticale ; mais, si l'on fait tourner la figure de 180°, ces dents inclinées ne se superposent pas, et leurs traces sont au contraire presque perpendiculaires. Il en résulte que la masse est coupée avec énergie dans tous les sens, d'autant plus que les dents sont inclinées non seulement sur la verticale, mais également sur l'axe diamétral : de ce fait, toute la masse est très rapidement homogénéisée.

Parfois la réaction provoque un dégagement de gaz : c'est le cas notamment dans la fabrication du superphosphate. Grâce à la position presque verticale des dents inclinées, le haut de celles-ci vient aboutir à l'atmosphère ; il en résulte que, à l'arrière des dents, dans l'espace vide laissé par la masse, les gaz se dégagent avec beaucoup de facilité ; on peut le constater dans le malaxage du superphosphate où ce dégagement est particulièrement facile.

Ces malaxeurs peuvent être construits en toutes dimensions et en toutes matières et sont d'une très grande solidité mécanique. Il a été construit, par exemple, des malaxeurs capables de faire en moins de

10 mn, vidange comprise, des charges de superphosphate de 2 t et même plus (fig. 2 *bis*).

Pour faciliter la vidange dans le cas de ces malaxeurs, le fond de la cuve est parfois bombé vers le haut.



(*Cliché Moritz.*)

FIG. VI-2 *bis*. — Malaxeur à superphosphate.

La question s'est encore compliquée pour les cimenteries et papeteries avec les pâtes, les mélanges de produits solides, etc.

Préparation et traitement des pâtes.

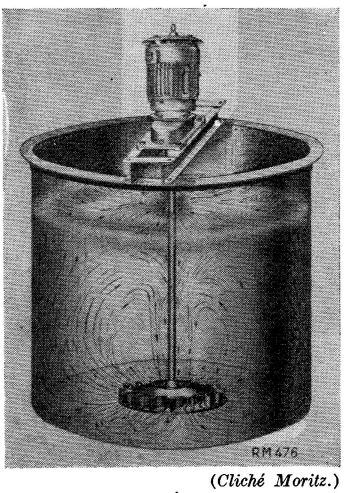
Comme toute activité humaine, l'industrie chimique ne se plie pas volontiers à nos classifications et, au fur et à mesure de ses progrès, tend à en modifier les limites. Entre les réactions de solutions, si nombreuses, et les réactions de solides entre eux, si rares mais non inexistantes, il y a un lien continu avec les réactions en pâtes qui vont en se multipliant. Il faudrait presque créer la notion de phase pâteuse. La technique n'a pas tardé à créer des outils pour ce genre de travail.

Dès l'entre-deux guerres, Moritz en France avait cherché à résoudre ces problèmes. Les Américains s'y sont encore plus attachés et la grande firme Dorr-Oliver a maintenant une filiale française. Il semble utile de préciser les réalisations de ces deux constructeurs.

Moritz s'est attaché à mettre au point l'agitation par pompe qui, malgré les réserves de Dorr-Oliver, ne nous paraît pas à abandonner définitivement.

Dans le fond de la cuve où doit être réalisé ou traité un mélange en pâte, si l'on fait tourner un rotor de pompe centrifuge, on aura réalisé une certaine agitation. Pour éviter un régime rotationnel trop régulier, Moritz ajoute au rotor un aubage fixe qui redresse les courants partiels et projette les particules fluides radialement (les chocs contre les parois de la cuve achevant de créer la turbulence). De plus, l'aspiration du rotor crée des mouvements verticaux (voir fig. 3). On peut créer un système Duplex ou Triplex en superposant, avec un certain écart, deux ou trois rotors.

On peut aussi, par un guidage approprié, projeter des particules au-dessus de la surface libre et passer au turbo-projecteur.



(*Cliché Moritz.*)

FIG. VI-3.
Principe des agitateurs à turbine.

Dorr-Oliver combine l'agitation mécanique avec celle due à l'air comprimé en y superposant l'usage d'un arbre creux. L'agitateur Dorr consiste en une cuve cylindrique à fond plat, dans laquelle se meut un mécanisme destiné à rassembler la pulpe vers le centre, à l'élever et à la distribuer également sur toute la surface. A l'extrémité inférieure de l'arbre vertical se trouve fixée une pièce de fonte à laquelle sont attachés, au moyen de charnières, deux bras munis de racloirs. Ces bras peuvent être relevés par un jeu de chaînes, pour éviter les difficultés de mise en marche après un arrêt d'une certaine durée. Les bras sont alors graduellement abaissés jusqu'à ce que tout dépôt ait disparu. Une autre pièce de fonte se trouve placée au-dessus du niveau de la pulpe, maintenant en position deux goulottes radiales de distribution légèrement inclinées. Deux ouvertures diamétralement opposées, pratiquées dans l'arbre, correspondent à ces goulottes, à l'extrémité desquelles sont attachées deux courtes chaînes de raclage. L'air comprimé destiné à élever la pulpe est introduit à la partie supérieure du mécanisme par un joint rotatif et descend par une tuyauterie dans l'arbre creux jusqu'à l'extrémité inférieure de celui-ci, d'où il s'échappe en entraînant la pulpe vers les goulottes de distribution.

Inutile de dire que tout est agencé pour que mécanisme et paliers soient à l'extérieur de la pâte. Bien remarquer le dispositif destiné à faciliter la remise en marche après arrêt et consistant à ne pas laisser les organes mobiles noyés dans la pâte, quand le mouvement s'arrête.

Quatre facteurs principaux ont une influence déterminante sur le fonctionnement de l'agitateur : le poids spécifique des solides, leurs

dimensions, la dilution de la pulpe et la proportion respective de matières non granuleuses ou argileuses.

Quoiqu'il soit impossible de donner un coefficient quelconque à ces facteurs, l'expérience a montré que les conditions d'agitation peuvent être considérées comme normales lorsque le poids spécifique des solides est de 2,8, celui de la pulpe 1,25, la dimension des particules 60 mailles, et le pourcentage de produits non granuleux de 30 %.

Bien que l'agitateur Dorr se prête bien à l'agitation intermittente, il s'adapte plus facilement encore, en vertu des avantages énoncés plus haut, au principe moderne d'agitation continue.

On peut réaliser une agitation sélective, mais il est nécessaire de maintenir en contact avec la liqueur les particules les plus grosses plus longtemps que les fines.

Cette agitation différentielle, ou sélective, peut être facilement obtenue avec l'agitateur Dorr, en diluant la pulpe à traiter de façon que les particules les plus lourdes se déposent dans le fond de la cuve et en opérant le déversement de la pulpe le plus près possible de l'orifice supérieur du monte-jus central, le trop-plein s'écoulant par la périphérie.

Ces agitateurs se font normalement en acier, dans une cuve en tôle ou en bois, doublée ou non, ou encore en ciment armé, au besoin calorifugée.

La dépense d'air comprimé est faible, la pression n'ayant pas besoin d'être très élevée (0,700-1,750 kg/cm^2) ; peu de force motrice aussi, la vitesse étant très lente (quelques tours par minute).

Lorsque l'air comprimé est à éviter comme pouvant créer des oxydations nuisibles (sulfites), on place une hélice dans le haut de l'arbre creux pour créer le mouvement ascensionnel ; on peut aussi chauffer par des serpentins de vapeur.

Applications : cyanuration, lixivation de minerais de cuivre, fabrication des superphosphates par voie humide, pâtes à ciment ou à papier, soude caustique.

Tous ces principes se retrouvent dans le mélangeur à pâte Dorr, destiné à toutes les pâtes du genre pâte à ciment.

Très analogues aussi sont les *épaississeurs.* La méthode primitive consistait à employer des cuves à fond plat, qu'on remplissait de pulpe à épaissir. On laissait alors aux solides le temps nécessaire pour se déposer ; la solution claire était décantée, la boue enlevée à la pelle ou pompée selon sa consistance, et l'opération recommencée. Un tel travail s'effectuait généralement dans un grand nombre de cuves, de façon à obtenir un cycle régulier.

Mais ce procédé était primitif, et il est curieux de constater qu'il est resté en vigueur dans certaines industries longtemps après l'introduction de méthodes plus perfectionnées. Les premiers essais tentés en vue de rendre l'épaississement continu par l'emploi de cuves à fond conique ne

furent pas couronnés de succès. L'alimentation de ces cuves était continue, les solides, déposés sous forme de boue, en étaient retirés par une vanne située au bas du cône, et le liquide clarifié s'écoulait par trop-plein sur toute la périphérie. La multiplicité indispensable de ces appareils était leur principal inconvénient. Il était en outre très difficile d'en obtenir une boue homogène, car des dépôts se formaient sur les parois intérieures des cuves et glissaient en masses épaisses et irrégulières vers le fond plat.

L'épaississeur Dorr est un appareil de décantation grâce auquel on

(*Cliché Dorr.*)

FIG. VI-4. — Épaississeur à traction (syst. Dorr).

peut obtenir en continu une liqueur claire et une boue épaisse en partant d'une suspension composée d'un liquide et de solides finement divisés.

Il consiste en un bassin dans lequel un mécanisme à rotation lente ramène vers une ouverture centrale de décharge les solides déposés sur le fond sous forme de boue. L'alimentation s'effectue en continu à la surface soit au centre, soit sur un segment de la périphérie. Le liquide clarifié s'écoule soit par trop-plein sur toute la périphérie, soit sur la longueur du segment opposé, selon la méthode adoptée pour l'alimentation.

L'*épaississeur Dorr à traction* est employé pour résoudre tous les problèmes d'épaississement en général ; mais il s'adapte plus particulièrement aux travaux très durs ou au traitement de tonnages importants.

Son nom lui vient de ce que son mécanisme est entraîné par un galet

de traction parcourant un rail circulaire placé sur la périphérie de la cuve. Le bras est supporté, au centre de la cuve, par un pilier en acier ou en béton armé. L'alimentation est généralement amenée au centre de la cuve par une goulotte supportée par une superstructure, le liquide clarifié s'écoulant par trop-plein sur toute la périphérie. Les solides déposés au fond de la cuve sont ramenés par le mécanisme vers le cône de décharge central sous forme de boue épaisse. Cette boue est retirée par une pompe à diaphragme ou déchargée par gravité.

Ils se font en diamètre de 10 à 60 m (fig. 4).

Il existe également des épaississeurs Dorr à compartiments multiples ; les cuves y sont divisées en un nombre variable de compartiments par des plateaux d'acier supportés par la cuve sur toute la périphérie.

Leur mécanisme est constitué par un arbre vertical, placé au centre de l'appareil et commandé par couronne et vis sans fin. Sur cet arbre sont fixés perpendiculairement, au-dessus de chaque plateau, des bras munis de lames de raclage placées à un angle convenable ; lorsque le mécanisme est mis en mouvement, ces lames entraînent les solides, déposés sur le fond des compartiments vers une ouverture de décharge placée soit au centre même, soit près du centre des plateaux.

Le type employé le plus fréquemment est l'épaississeur « équilibré » à plateaux. Dans cet appareil, chaque compartiment est alimenté séparément et fournit un trop-plein indépendant. La boue s'amasse dans le compartiment inférieur, d'où elle est retirée par une tuyauterie de décharge unique.

Les épaississeurs Dorr à compartiments conviennent également à la décantation continue de solutions chaudes, car ils peuvent être entièrement fermés et les cuves elles-mêmes peuvent être calorifugées. C'est pour cette raison, et parce qu'ils offrent une grande capacité par unité de surface, qu'ils sont largement utilisés pour beaucoup de produits chimiques.

Dans l'industrie chimique, ils ont largement contribué à la transformation des anciens procédés intermittents en procédés continus dans la fabrication de l'acide phosphorique, de l'alumine, de la soude caustique, du lithopone, et de bien d'autres produits.

Ils sont aussi employés pour la production de blanc d'Espagne, d'ocre, de kaolin, de magnésie, de lait de chaux, d'abrasifs ; et pour le traitement des eaux résiduaires, avec le double but de récupérer les produits de valeur en suspension et de les clarifier avant leur disparition finale, par exemple les eaux de lavage de gaz de hauts fourneaux, les eaux de lavoirs à charbon, les eaux résiduaires de sucrerie, de tannerie, de teinturerie, etc...

Lorsqu'il s'agit de pousser la déshydratation d'un produit jusqu'à le rendre transportable ou à l'assécher, l'emploi d'un épaississeur Dorr, avant un filtre Oliver à tambour ou à disques ou un filtre Dorrco, augmente considérablement la capacité de ce dernier. C'est un exemple de ce que

nous appelerons les ensembles, c'est-à-dire groupes d'outils différents réunis en parallèle ou en série pour concourir à un même but.

Pour des épaississeurs de moins de 15 m de diamètre, la puissance exigée est d'environ 0,5 ch. Des mesures très précises, effectuées sur des appareils en fonctionnement, ont montré qu'un épaississeur de 30 m de diamètre ne consomme que 1,25 ch, un autre de 60 m, 2,6 ch, et un de 100 m, 5,5 ch.

Remarques sur le chauffage et le refroidissement.

Le chauffage est nécessaire soit pour la mise en train, beaucoup de réactions, même exothermiques, ne s'amorçant pas à froid, soit pour activer une réaction trop lente pour les nécessités pratiques (dans l'industrie, il ne suffit pas d'obtenir un produit, il faut l'obtenir vite, ce qui est une des premières conditions pour abaisser le prix de revient), soit enfin pour fournir la chaleur d'une réaction endothermique. On peut parfois calculer le nombre de calories nécessaires ; on en déduit le débit de vapeur, sachant que 1 kg contient à peu près 530 kcal [pour plus d'exactitude, appliquer la formule : $L = 606{,}5 + 0{,}305\ (t - T)$].

Le poids de vapeur, une fois connu, permet de calculer le diamètre des tuyaux. Les vapeurs, à quelques kilogrammes par centimètre carré de pression, peuvent marcher à des vitesses de 15 à 30 m/s. On doit toujours chauffer à basse pression quand on peut, car la vapeur, à toute température, contient sensiblement le même nombre de calories (remarquer le coefficient de $t - T = 0{,}305$) et on doit autant que possible utiliser la chute de pression pour la production d'énergie noble.

L'eau condensée tient beaucoup moins de place et peut s'écouler par des tuyaux plus petits ; toutefois on ne peut plus admettre les mêmes vitesses, on devra se tenir à 0,50 m (maximum de 1 ou 1,5 m).

L'eau peut être utilisée sous pression et atteindre ainsi des températures de 150 à 200°C. Au-dessus, on peut encore utiliser des huiles ; on évite alors les purgeurs, sujets à de fréquents dérèglements.

Pour le froid, on utilisera des saumures que l'on peut refroidir à — 5°, — 10°C et au delà. Vu leur prix, on les refroidira après chaque passage pour n'en utiliser qu'une quantité réduite et constante. On peut aussi employer le chlorure de méthyle ou l'ammoniaque liquide. Ce refroidissement s'obtient en général par détente d'un fluide comprimé après absorption des calories de la compression. Le froid coûte toujours cher, et les calories de compression sont rarement utilisables. Tandis que le chauffage s'obtient directement par une source de chaleur, le refroidissement exige une source d'énergie mécanique fonctionnant souvent avec une déperdition considérable de calories. En outre, une partie de cette énergie se transforme en chaleur au cours de la production du froid, d'où nouvelle source de gaspillage. C'est là un sérieux handicap pour l'industrie frigorifique.

Enfin, les différences de température entre le fluide transmetteur et le fluide récepteur sont généralement plus faibles en refroidissement qu'en chauffage, d'où échangeurs plus grands et plus coûteux.

Le principe de faire circuler la saumure en circuit fermé a été étendu à l'eau, sous le nom de recyclage, soit là où l'eau est rare, soit quand l'eau résiduaire est chargée de corps, dissous ou en suspension, bons à récupérer, soit encore qu'elle contienne des calories récupérables.

En somme le froid conduit en général à des frais de premier établissement très élevés et ceux d'exploitation le sont aussi.

Qu'on ait à transmettre des calories ou des frigories, les serpentins se calculent au moyen des formules de transmission de chaleur de Fourier. Mais des grandeurs presque toujours mal connues interviennent dans ces formules, tel le coefficient de transmission au contact des surfaces de deux matières différentes (par exemple, cuivre et plomb). Souvent aussi se produit une attaque superficielle qui crée une couche de matière plus ou moins amorphe, d'où une double surface de contact et un véritable calorifugeage.

Les masses mélangées sont parfois laissées en présence pendant quelque temps dans des cuves ou des récipients : on dit alors qu'elles sont « laissées à digérer ».

B. — ORGANES DE SÉPARATION

Les réactions étant ainsi obtenues, il y a lieu d'en séparer les produits.

Décanteurs.

Le procédé primitif pour cette séparation est la décantation. La pesanteur entraîne le solide au fond et il suffit de transvaser le liquide avec précaution ; si ces corps sont de valeur minime, le solide est repris à la pelle ou avec un outil quelconque.

Si le solide s'est durci, voir aux précédents chapitres les décaveuses, défourneuses, etc.

Une catégorie d'appareils qui trouve normalement sa place ici, ce sont les décanteurs et clarificateurs qui correspondent sensiblement à la même opération quoique l'aboutissement en paraisse parfois différent ; cela est dû au fait que c'est tantôt la phase liquide, tantôt la phase solide qui constitue le but final.

Voici d'abord (fig. 6) le clarificateur à étages superposés et à bras tournant pour remuer, avec cône récepteur dans le bas : Dorr en construit couramment.

Le séparateur Alfa-Laval, dont nous avons parlé au chapitre de la

séparation des liquides par centrifugation, pourrait être appliqué à ces problèmes.

Le liquide clair sort par le haut, la pâte par le bas.

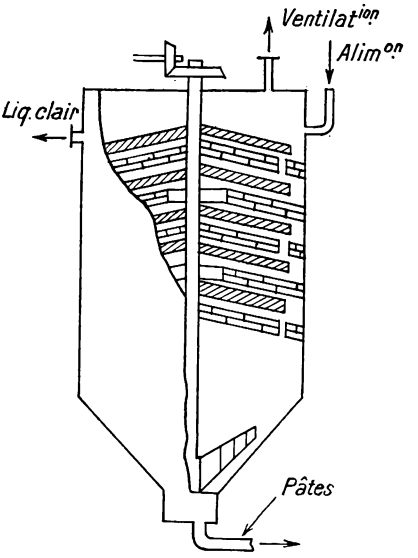


FIG. VI-6.
Clarificateur à étages Dorr (schéma).

Dorr a réalisé aussi d'immenses bacs, avec un bras tournant ; c'est une sorte de manège, le bras ayant une articulation qui lui permet de se soulever en cas de résistance excessive. Le liquide sort par débordement. Dans les plus grands modèles de ce constructeur, c'est un tracteur sur roues qui entraîne le bras, comme le ferait un cheval de manège.

La simple décantation reste de toutes façons un procédé lent et encombrant. Elle ne donne que des solides fortement humides, avec pellicules liquides adhérentes.

Cristallisoirs.

Il se passe quelque chose d'analogue dans les *cristallisoirs statiques*, à ceci près que, en vertu de la propriété de nourrissage des cristaux, on amorce la formation d'agglomérats solides par des petit cristaux qu'on plonge dans la solution en voie de précipitation, en général sur des barres en bois ou en métal neutre. On peut ainsi séparer une grande partie des produits solides en extrayant ces barres auxquelles ils adhèrent. D'autres masses s'attachent aux parois (cristaux de soude, SO_4Cu, sels d'ammoniaque, etc...). Ces cristallisoirs sont de simples cuves en bois, tôle, ou cuivre les premières doublées ou non de plomb.

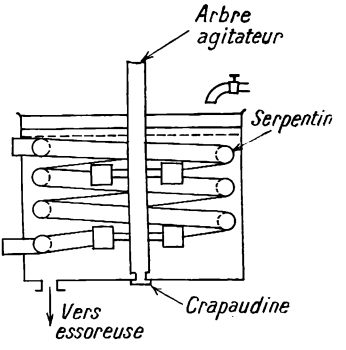


FIG. VI-7.
Cristallisoir à agitation et serpentin.

La cristallisation est un phénomène très curieux en pratique, car il dépend de facteurs très variés. Ainsi l'apparence des cristaux obtenus est très différente suivant le calme ou l'agitation du liquide, son chauffage ou non, etc. pendant l'opération. SO_4Cu, sel dont l'aspect a une grande importance commerciale, s'obtient en gros cristaux en opérant en milieu calme et tiède ; pour produire de petits cristaux (sulfate sablé), il faut cristalliser en eau

courante et par un refroidissement rapide. Au Palais de la Découverte figurent 14 échantillons d'aspect différent de sulfate de cuivre, obtenus par le Service de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain (voir fig. 7, schéma d'un cristallisoir à cet usage).

Signalons le dispositif des rigoles ou cascade (voir fig. 8). Phénomène analogue, plus curieux encore peut-être, dans la précipitation du cuivre par le fer : en milieu calme ou faiblement agité, on a du cuivre amorphe, dit cément ; à partir d'une certaine agitation, on obtient au contraire des plaques irrégulières, mais consistantes.

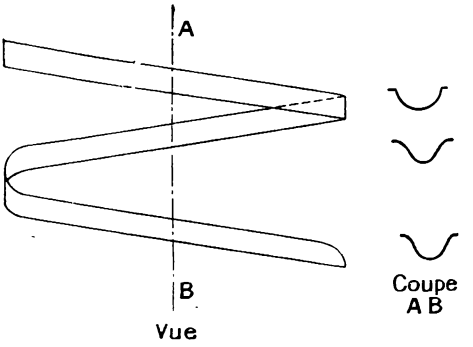


FIG. VI-8. — Cristallisoir à rigoles.

Souvent au laboratoire, au début d'une précipitation par refroidissement, on la réchauffe légèrement pour diminuer le nombre des cristaux-mères et, par refroidissement ultérieur, les nourrir et obtenir un précipité à plus gros grains, plus commode à filtrer.

On peut en faire autant dans la pratique avec un cristallisoir à agitateur à double serpentin, un pour l'eau froide, un pour la vapeur. La manœuvre comporte trois phases : 1° eau froide et agitation ; 2° vapeur sans agitation ; 3° de nouveau eau froide et agitation. Un réchauffage de 10°C environ suffit en général.

Filtres.

Un premier progrès consiste à filtrer. Pour cette opération se posent plusieurs questions : la nature du filtre, sa discontinuité ou continuité, l'agent qui achève l'opération. Le tableau ci-après en esquisse le classement.

Par gravité (c'est le poids de la colonne liquide sur le filtre qui agit) :

ordinaire ;

à sable { 1° ouvert (couches graduées de gravier et sable),
2° dans enveloppe.

Par aspiration (réduction de la pression du côté du filtrat) :

discontinu { à vide
à couches

continu { tambour tournant
Dorrco

Par pression supérieure à la pression barométrique :

discontinu : filtre-presse
continu { Vallez / Moritz-Vernay
de bandes.

Un cadre recouvert d'une toile sur laquelle on verse le jus, tel a été le premier filtre.

Certains mélanges attaquent les fibres du papier, des tissus (laine plus résistante que coton ou jute) ; il faut employer des tissus d'amiante ou des crins tressés (cheval ou cheveux de Chinois pour l'acide phosphorique), ou encore des fibres artificielles comme le Nylon, particulièrement résistant. On peut aussi utiliser des couches de matière neutre telles que sable, kieselguhr, coke, ou des matières poreuses comme la porcelaine. Mais on ne doit y avoir recours que si la corrosion des tissus est très rapide, sinon (principe d'économie) on se contente de changer ceux-ci de temps à autre (voir au chapitre IV, fig. 27, les filtres à poche). En remplissant un tube d'une matière filtrante, on a une cellule et, en mettant ce qu'il en faut en parallèle, un filtre.

Signalons un procédé de fabrication par électrolyse d'ultra-filtres à mailles de quelques microns : sur une plaque métallique, on passe un enduit non conducteur et on trace le filtre, puis on dépose par électrolyse une matière conductrice qui formera maille et qu'il suffit ensuite de décoller.

Mais la grosse question a été d'augmenter le rendement des filtres en rendant l'opération plus rapide. Ici nous retrouvons les tendances de l'industrie moderne aux opérations continues et massives dans des unités à grand rendement et de plus en plus grosses.

S. E. M., déjà cité chap. V, construit un filtre, dit turbo-filtre, dans lequel la force centrifuge crée une aspiration sous la membrane, et cette aspiration est calculée pour être turbulente, ce qui provoque le décolmatage de la paroi filtrante.

D'une façon générale et théorique, le premier effet de ces tendances a été de renoncer à la gravité qui agit dans le filtre ordinaire pour effectuer la séparation et de la remplacer par une force plus intense, pression ou force centrifuge. D'où les deux appareils, ou série d'appareils, créés pour résoudre le problème : l'essoreuse et le filtre-presse, deux procédés concurrents comme la vapeur et le Diesel, le Bessemer et le Martin, les chambres de plomb et le contact ; mais qui subsisteront peut-être toujours côte à côte, chacun ayant son domaine particulier.

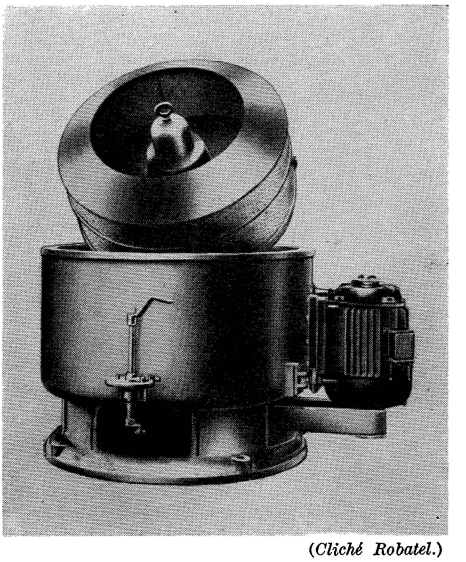
Essoreuses.

L'essoreuse est plus particulièrement adaptée au travail des produits cristallisés en plus ou moins gros échantillons, même ceux qui se présentent sous forme de sable. Elle fournit des matières assez bien séparées,

conservant cependant parfois une légère couche de liquide, en sorte qu'elle n'agit souvent que comme organe préparatoire au séchage. C'est un filtre où la circulation du liquide est obtenue, non plus par la pesanteur — qui est limitée —, mais par la force centrifuge, théoriquement illimitée. En fait, la résistance des matériaux impose des limites assez étroites, surtout en industrie chimique où l'on doit toujours craindre que la corrosion atténue les qualités mécaniques. Il arrive parfois que des essoreuses éclatent et ce n'est pas toujours sans dégâts. C'est un outil précieux, mais dont on doit se défier quelque peu ; entendons par là qu'on doit le vérifier souvent et soigneusement.

La partie mobile de l'essoreuse porte le nom de panier. C'est une cuve cylindrique, susceptible de tourner sur un pivot central, et dont la paroi latérale présente des orifices ; ceux-ci sont obturés soit par une toile filtrante, métallique ou en tissu, soit par un garnissage de la matière à essorer, choisi en gros échantillons. L'entraînement se fait en général par le pivot qui porte les organes graisseurs (voir fig. 9).

L'ensemble est disposé dans une enveloppe extérieure, également cylindrique, dans laquelle est projeté le liquide et qui porte les orifices d'évacuation. Elle est en général en fonte, quelquefois plombée, tandis que le panier exige des matériaux assez résistants et assez légers, tels que le cuivre.



(*Cliché Robatel.*)

FIG. VI-9. — Essoreuse à axe vertical.

Le métal idéal, au point de vue constructif, est l'aluminium que sa légèreté et sa haute résistance autorisent à faire tourner à des vitesses linéaires considérables. Les diamètres courants varient de 1 à 2 m, les charges de 10 à 500 kg ; les vitesses tangentielles ne dépassent guère 30 à 35 m, un peu plus avec l'aluminium, et surtout avec le duralumin (alliage Alu, Cu, Mg, Mn).

Il y a deux manières de faire fonctionner les essoreuses : soit les garnir à l'arrêt et ne les mettre en vitesse que très progressivement ; soir les lancer à vide à une certaine vitesse puis, après y avoir projeté le mélange, accélérer jusqu'au régime de travail. Le premier procédé convient pour les gros cristaux dont on veut enlever l'eau adhérente, le second pour les liquides quasi boueux. On peut évidemment combiner les deux

méthodes en tapissant le panier de cristaux et en introduisant ensuite, pendant la marche, le liquide à essorer. Parmi les constructeurs : Thomas Broabent, Benson et Vlies, Robatel à Lyon, etc.

Enfin, on a introduit la continuité dans cette opération.

L'*essoreuse Escher-Wys* repose sur le principe suivant : l'axe du panier étant horizontal, on peut, en superposant au mouvement général de rotation un mouvement de va-et-vient du fond, décoller le gâteau et en faire tomber une partie à chaque phase, partie qui sera remplacée dans la demi-phase suivante. Le fond du panier est donc double, un fond fixe, qui peut être non continu et réduit à une armature reliant le tambour à

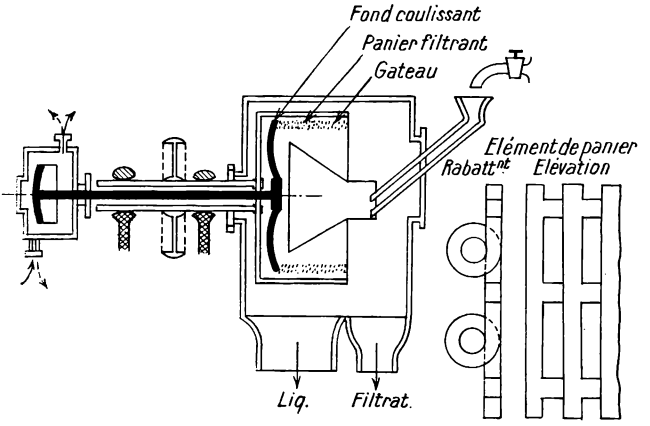


Fig. VI-10.
Schéma essoreuse continue Escher-Wyss et détail d'une barre de panier.

l'axe, et un fond plein, mobile, comme indiqué ci-dessus, par coulissement sur le moyeu (fig. 10).

Il fallait réaliser ce va-et-vient : pour cela le fond mobile est solidaire d'un coulisseau creux, percé de trous, qui voyage dans un cylindre percé lui aussi de trous en communication avec une enceinte d'huile sous pression. Lorsque certains trous sont en face les uns des autres, la pression de l'huile tend à chasser le coulisseau dans un sens ; lorsque c'est l'autre série de trous, le mouvement s'amorce dans l'autre sens. Ainsi est obtenu le va-et-vient.

Parmi les réalisations possibles de cette essoreuse, signalons un panier composé de petites barres métalliques de section trapézoïdale avec bossage de loin en loin (comme des barreaux de grille de foyer), d'où une sorte de peigne filtrant. Ces barres ont la forme de la figure 10, les recouvrements sont découpés à mi-métal, les anneaux passent sur des cercles-supports. Cette construction, en acier inoxydable VR3, nécessite un outillage de construction très compliqué et très coûteux ; une seule

aciérie a pu la réaliser en Europe (Krupp). Utilisée pour les sulfates de fer, cuivre, etc.

Diamètre du panier environ 1,50 m.

Vitesse de rotation 1 000 tr/mn. Puissance 10 à 12 ch.

Débit 3 à 4 t/h.

Très employée en sucrerie, mais avec des paniers plus simples.

Un autre dispositif d'essoreuse continue est l'*essoreuse Quiroz*. Le panier est composé d'un fragment de cylindre raccordant deux cônes ; il est entièrement plein, sauf dans la partie cylindrique ou couronne qui est percée de trous munis de valves à ressort. La force centrifuge acquise par les particules solides décolle les valves, tandis que celle des particules liquides n'est pas suffisante pour vaincre l'action antagoniste des ressorts. On obtient ainsi un déchargement discontinu par jets de poussières solides.

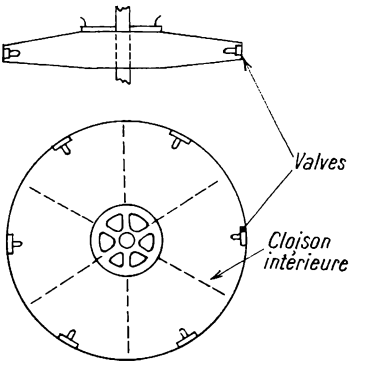


FIG. VI-11.
Essoreuse américaine Quiroz (schéma).

Intérieurement, le panier est cloisonné et divisé en autant d'alvéoles que de valves (fig. 11).

Cet engin est surtout adapté aux solides formant un gâteau à texture très fine et par suite imperméable au liquide, lequel s'écoule d'une façon continue. (Exemple : eaux d'égout, huiles, etc.) Il sert aussi de classifieur.

Panier de 1,5 m environ de diamètre, pesant environ 1 500 kg et passant 1-4 t/h. Valves en stellite.

Ce modèle est assez répandu aux U. S. A.

Les essoreuses permettent de séparer deux liquides en les refroidissant au-dessous du point de congélation du constituant le plus facilement congelable.

Filtres modernes.

Le *filtre-presse* est plutôt employé pour extraire les jus de masses semi-pâteuses et en général amorphes, comme les tourteaux de sucrerie. Il donne des galettes solides presque sèches et pousse donc l'opération plus loin que l'essorage. Il en existe deux types essentiels, celui à plateaux évidés seuls et celui à plateaux (évidés ou pleins) et à cadres intercalaires, le premier donnant des tourteaux plutôt minces, l'autre des tourteaux épais (fig. 12).

Dans le premier cas, on comprend que, par juxtaposition des plateaux, on obtienne une cellule formée par les deux évidements qui se

font face. Dans le deuxième cas, c'est le cadre placé entre les deux plateaux voisins qui forme principalement la cellule. Naturellement, on intercale des toiles filtrantes qui s'appliquent sur la surface des plateaux. C'est pour leur éviter d'épouser une forme trop concave qu'on substitue des cadres aux évidements quand l'épaisseur augmente par trop. Limite de l'épaisseur des tourteaux : sans intercalaires 25 à 30 mm, avec intercalaires, 50 à 60. Les plateaux sont munis de cannelures par lesquelles se rassemble le liquide qui a traversé les toiles, le tourteau restant au milieu.

Une vis de pression assemble fortement la série des plateaux (ou des plateaux et cadres intermédiaires), car c'est par pression qu'est assurée

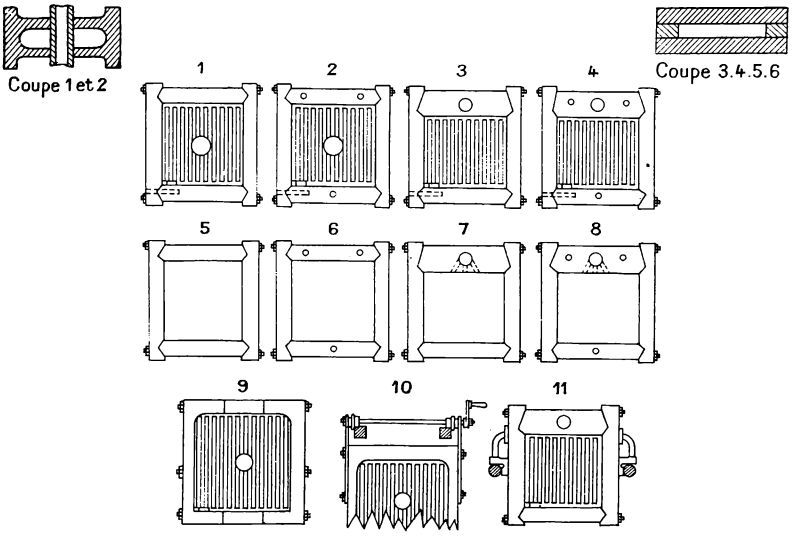


Fig. VI-12 et 13. — Divers plateaux de filtre-presse (schéma Stains).

l'étanchéité. Cette pression est d'ailleurs indépendante de celle qui sollicite le liquide à filtrer et qui est obtenue par une pompe ou un réservoir placé au-dessus de l'appareil. Toutefois, plus la pression de marche est élevée, plus doit augmenter aussi la pression de serrage des joints (fig. 13).

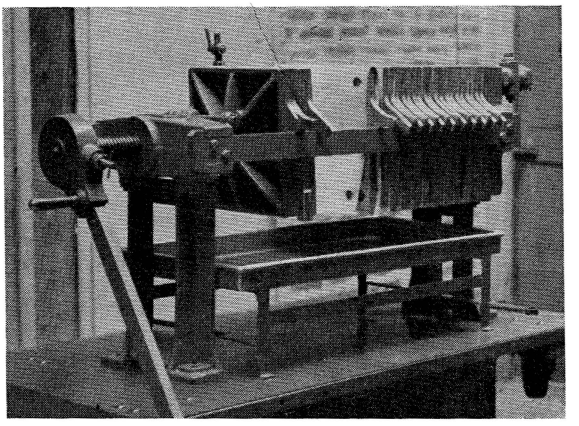
Les plateaux en bois peuvent être massifs ou formés d'un cadre dans lequel est assemblée une plaque de bois plus mince. Ils peuvent être aussi en fonte. Ils sont percés de canaux qui, par rapprochement, forment un canal continu lequel, par des dérivations appropriées creusées dans le plateau, alimente les cellules par le centre, le haut ou le bas.

Un dispositif intéressant permet de laver les tourteaux avant d'ouvrir. Le plateau de tête porte, outre les robinets habituels, un robinet d'entrée d'eau qui alimente un canal tel que l'eau, n'entrant que par les plateaux pairs derrière les toiles filtrantes, chasse l'air (il y a un robinet spécial de sortie d'air), puis, quand celui-ci est parti, n'ayant plus d'autre issue,

traverse les toiles, lave les tourteaux et sort par un canal communiquant avec les plateaux impairs. On peut aussi chauffer les plateaux en y prévoyant des canaux de vapeur.

En France, Stains, Philippe, etc. construisent des filtres-presse (voir fig. 14). Ce sont des appareils peu coûteux, d'un entretien facile, mais exigeant une main-d'œuvre abondante, bien que non spécialisée (donc frais d'exploitation élevés). On arrive couramment à des pressions de travail de 12 kg/cm².

Ces divers appareils ont une marche essentiellement discontinue et, s'ils évoluent par la loi des unités toujours plus grosses, ils ne satisfont



(*Cliché Philippe.*)

FIG. VI-14. — Filtre presse en montage.

pas entièrement à la tendance de l'industrie vers la marche continue. On peut, il est vrai, les munir d'une canalisation d'air comprimé qui décolle le tourteau et le fait tomber dans une vis transporteuse pour l'évacuer ; on peut ainsi faire plusieurs opérations sans ouvrir, mais ce sont toujours des opérations successives, et c'est pourquoi sont apparus les *filtres* dits *continus*.

Parmi ceux-ci, nous décrirons d'abord le *filtre Vallez*. Il comporte, montés sur un arbre creux, une série de tambours plats ou disques, l'ensemble tournant dans un carter étanche en fonte, avec portes de visite. Chacun des tambours comporte deux plateaux en métal perforé, maintenus espacés par un grillage entretoise, formant ainsi une cellule qui communique avec le canal constitué par l'arbre. Entre chaque disque formé de deux plateaux, il reste un espace formant une deuxième série de cellules, ces deux séries alternant. L'ensemble est maintenu par des cornières entretoises périphériques et par le serrage de la série des moyeux aux deux bouts de l'arbre. C'est une sorte de filtre-presse rotatif.

Le carter porte une porte de vidange, des tubulures, un organe de mise en mouvement des tourteaux (vis d'Archimède), des tuyaux d'arrosage à jets. Il y a aussi un indicateur permettant de voir l'épaisseur des galettes (voir figure 15 un élément en coupe et figure 16 un ensemble).

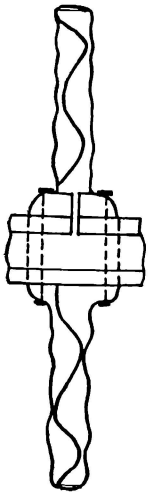
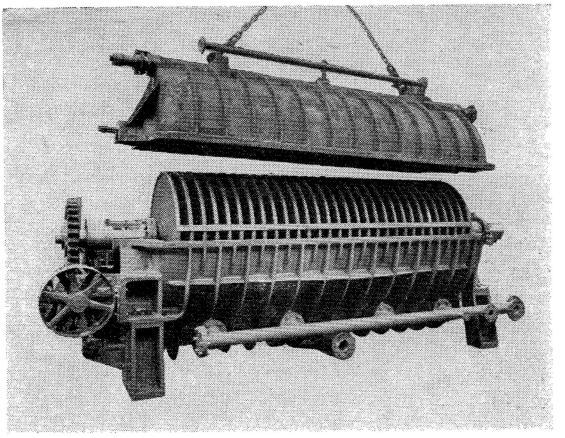


Fig. VI-15. Filtre Vallez (élément).

Le filtrage résulte du passage des jus des cellules paires (extérieur des disques) aux impaires.

Si l'on garnit de toiles filtrantes le cylindre extérieur des disques et qu'on envoie sous une pression croissante (0,5 à 3 kg/cm²) des jus troubles dans le carter, il se forme sur les toiles une galette solide dont l'épaisseur augmente régulièrement à cause de la rotation. Le jus clair sort par l'arbre qui communique avec l'intérieur des disques. Quand l'opération est suffisamment avancée, on envoie de l'eau chaude pour laver la galette. Puis, quand l'eau sort pure, un jet d'air comprimé et un jet d'eau à 3 kg/cm² brisent et décollent la galette, dont la vis emporte les débris à la porte de vidange. Ainsi opère-t-on pour la carbonatation en sucrerie ou pour toute autre opération permettant une technique analogue.

En raffinerie, l'hélice est supprimée. Le filtre est constitué par de la pâte à papier, soutenue par une armature de toiles métalliques. Pour le former, on envoie un premier jus mélangé de pâte, celle-ci se dépose sur la toile qui garnit les disques



(*Cliché Pingris.*)

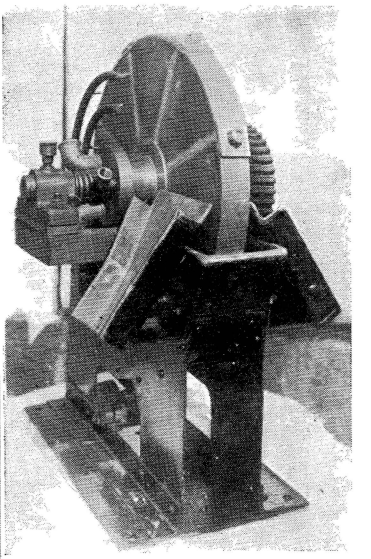
Fig. VI-16. — Filtre Vallez ouvert.

et le jus ressort, d'abord non filtré, puis, à mesure que la couche de pâte se forme, de mieux en mieux épuré. On arrête alors l'envoi de pâte

et la filtration des jus se fait comme précédemment (pression, 0,25 à 1,5 kg/cm^2 ; durée 2 $^1/_2$ à 8 h) ; ensuite vidage du jus, lavage à l'eau à 100°C sous 1,5-2 kg/cm^2 de pression pendant 10 mn, décollement des tourteaux comme précédemment.

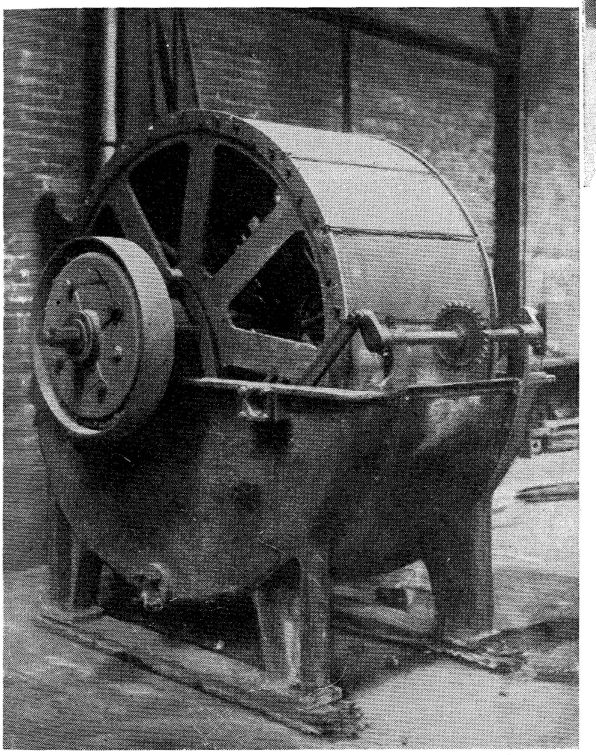
Les épaisseurs des tourteaux sont de l'ordre de 1 à 2 cm, le diamètre des disques de 0,60 à 1 m.

Ce filtre, qui ne réalise encore qu'une continuité relative, a comme caractéristiques d'être complètement immergé et de fonctionner sous pression. Pour se rapprocher de la continuité absolue, il fallait enlever le tourteau à mesure de sa formation. Tel est le principe des *filtres Moritz* et *Vernay*.



(*Cliché Moritz.*)

FIG. VI-17. — Filtre à disque.

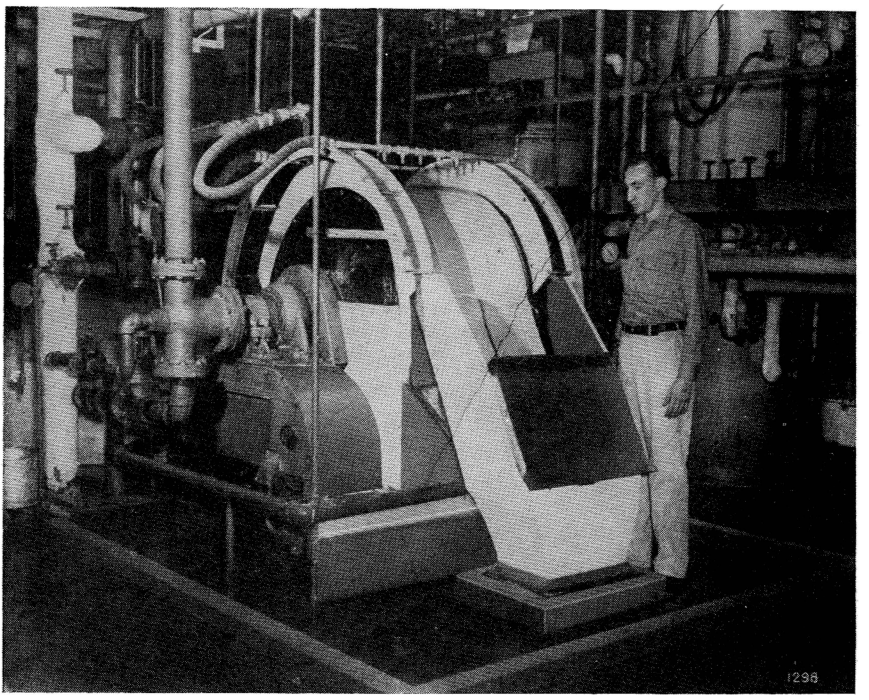


(*Cliché Moritz.*)

FIG. VI-18. — Filtre à tambour (syst. Moritz).

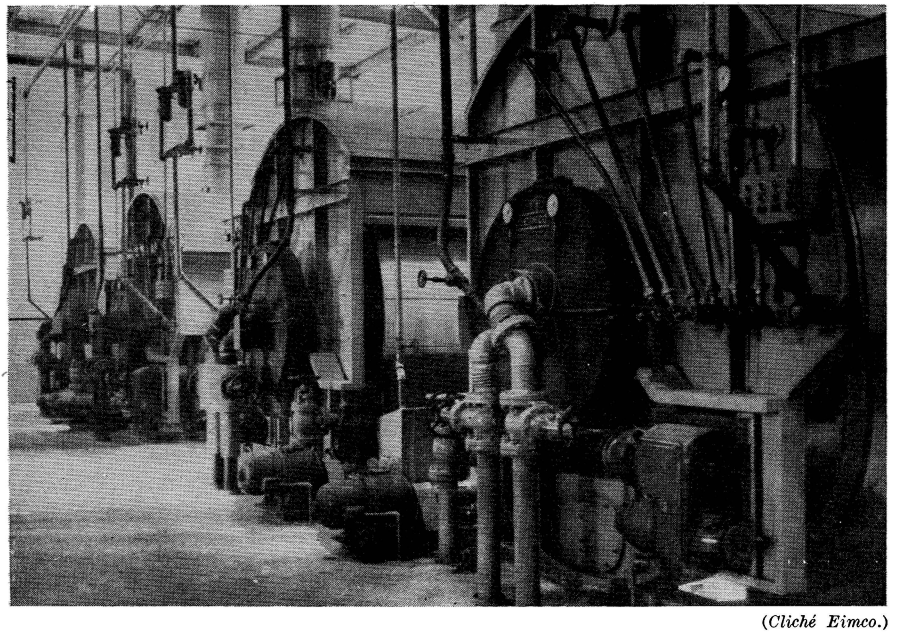
Ceux-ci sont de deux sortes, les filtres à disques et les filtres à tambour (voir les figures 17 et 18).

Les premiers, qui conviennent pour les petites surfaces filtrantes peuvent atteindre 1,5 à 2,5 m^2 par disque. Le disque, recouvert d'une toile en forme de sac tournant, plonge dans une cuve en bois ou en métal remplie à mi-hauteur. La partie qui ressort s'est couverte du tourteau qui se sèche jusqu'à ce qu'il arrive au contact de la raclette qui le détache. Le liquide filtré sort par le pourtour de l'arbre.



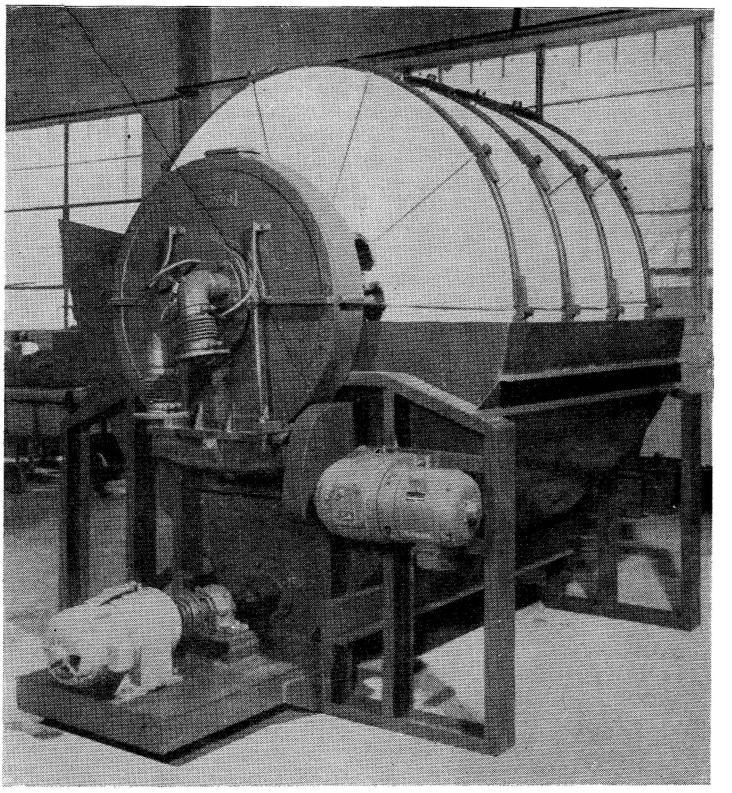
(*Cliché Philippe.*)

FIG. VI-19. — Filtre Young.



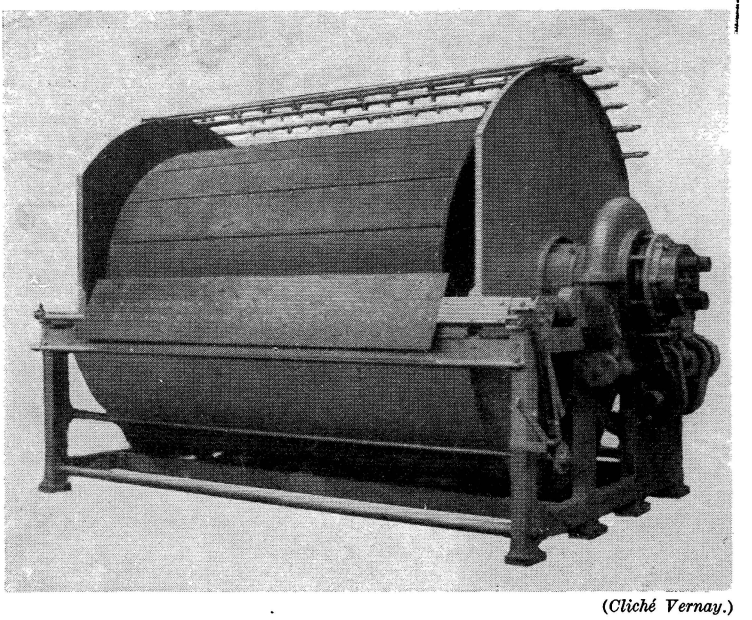
(*Cliché Eimco.*)

FIG. VI-20. — Filtre Eimco.



(*Cliché Eimco.*)

FIG VI-21. — Filtre Eimco.



(*Cliché Vernay.*)

FIG. VI-22. — Filtre Vernay.

Pour de plus grosses productions, il faut employer les filtres à tambour cylindrique qui fonctionnent demi-immergés. Le tourteau se forme sur la périphérie du tambour et est recueilli par une raclette, placée de façon que le tourteau ne se détache qu'au moment d'arriver au contact du liquide; de cette façon, il se sèche dans l'air pendant la durée d'une demi-rotation. Ce filtre se construit en bois, tôle ou fonte, et peut atteindre 10 m² de surface filtrante (voir fig. 19 à 22).

Des variantes permettent de prévoir le lavage du tourteau.

L'arbre est à l'intérieur du tambour, entouré d'un moyeu fixe où sont ménagés divers canaux. Le tambour est divisé en segments qui, selon leur

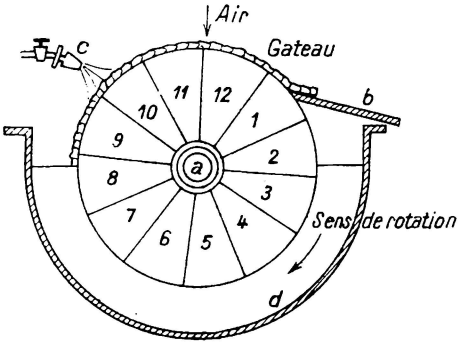
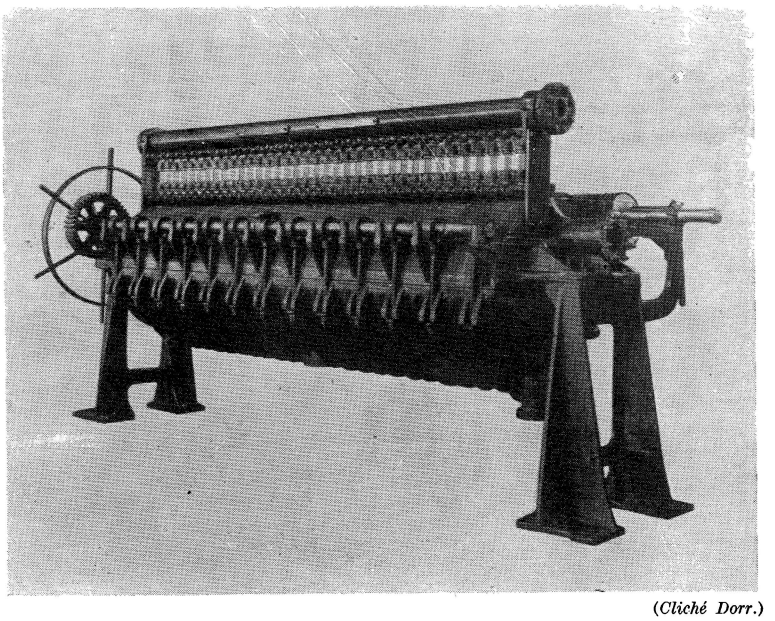


FIG. VI-23.
Coupe schématique du filtre Vernay

1 : décollement du gâteau
3 à 8 : Filtration : Filtration
9 à 10 : Lavage
11-12 : Séchage

a : Arbre creux ;
b : Couteau ;
c : Pulvérisation eau ; } vide
d : cuve.



(*Cliché Dorr.*)

FIG. VI-24. — Filtre Sweetland.

position, communiquent avec des canaux différents, ce qui permet de recueillir les eaux de lavage à part des liquides filtrés (fig. 23).

Il existe aussi un filtre à vide Dorr, ainsi que le Sweetland (voir fig. 24) (fixe) et d'autres à tambours ou disques (tournants), tous établis par Dorr.

Cette disposition à compartiments a été poussée plus loin encore dans des machines spéciales, construites en vue de problèmes bien déterminés ; mais leur description nous entraînerait trop loin, dans une étude dont le cadre limité nous oblige à nous en tenir aux généralités.

Le *filtre de bord*, usité en Amérique, comporte une cartouche formée de disques perforés et d'intercalaires plus ou moins minces (à partir de 1 mm) enfilés sur un arbre : l'ensemble des cavités centrales communique ainsi avec l'extérieur par des canaux très plats. Tout cela se loge dans une enveloppe avec entrée par exemple en haut et au bord, sortie dans ce cas en bas et au milieu. Une série de couteaux fixes peut être installée sur une génératrice verticale de la cartouche et, par une rotation de 1/4 ou 1/6 de tour de celle-ci, le gâteau se décolle (voir fig. 25).

La fabrication de l'acide phosphorique, intermédiaire indispensable pour l'obtention des superphosphates riches (à 30, 40 et 45 % de P_2O_5), a porté les problèmes de filtration à une échelle inconnue jusqu'alors.

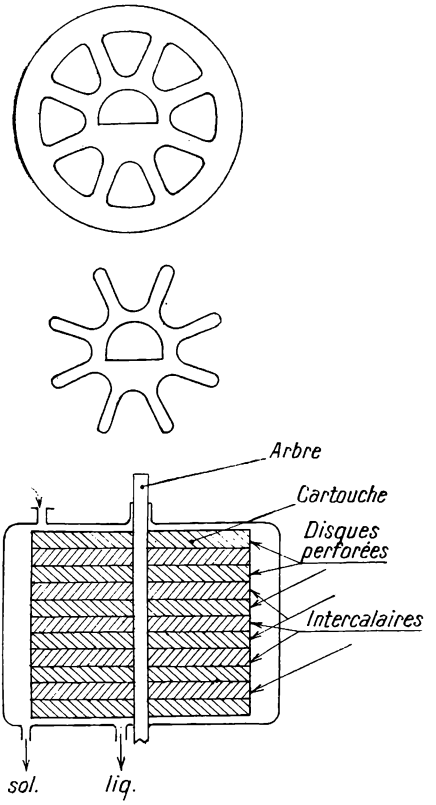
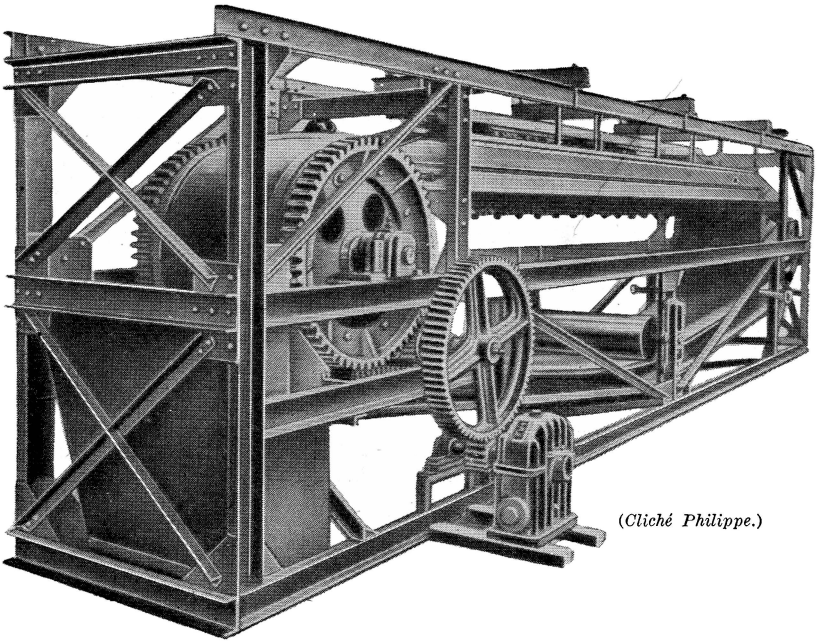


FIG. VI-25. — Schéma filtre de bord.

Citons d'abord le filtre suédois Nordengreen (Kuhlmann en France) qui est un transporteur à toile perforée (toile en caoutchouc ou en tissus tels que Nylon) sous laquelle on fait le vide. La bouillie est filtrée, puis le gâteau lavé sur la toile, car s'il s'agit d'un sous-produit sans valeur il faut du moins en éliminer tout reste d'acide phosphorique (voir fig. 26). Il en existe aussi une variante (fig. 27).

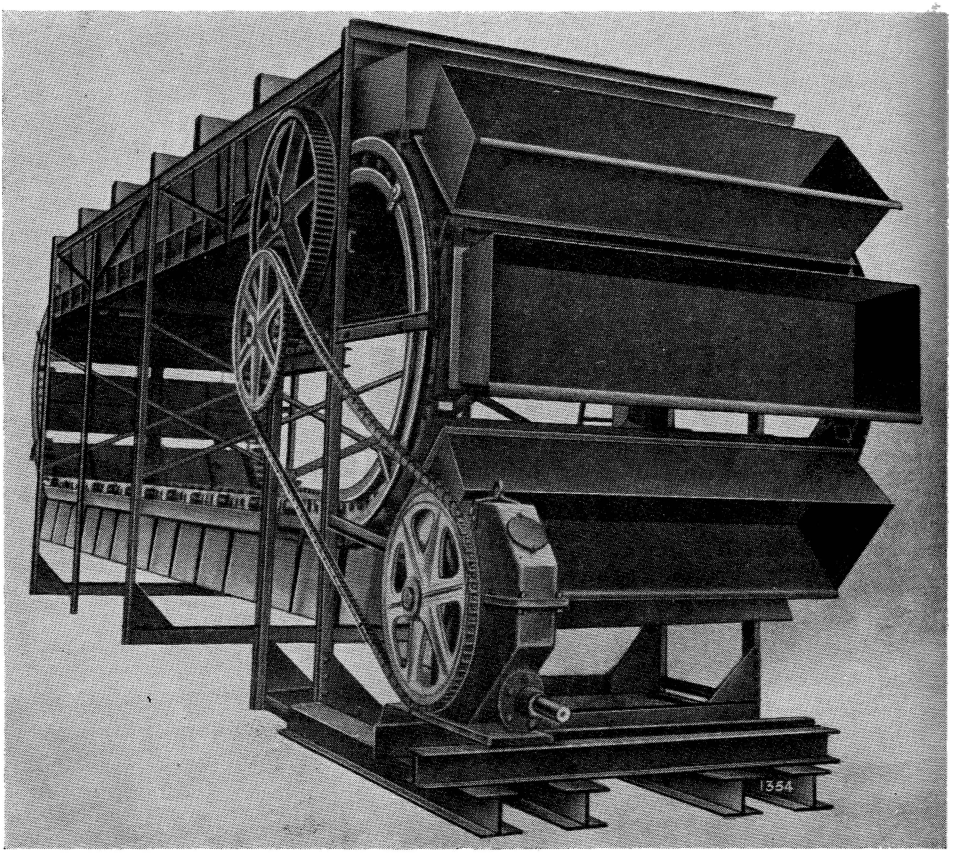
Il vient d'apparaître à cette fin un nouvel appareil d'origine belge, en forme de manège, que l'on est tenté de nommer une « machine à filtrer » : c'est celui de Industrial and Financial Association Panama.

C'est une série de cellules filtrantes, simples boîtes à fond fermé par



(*Cliché Philippe.*)

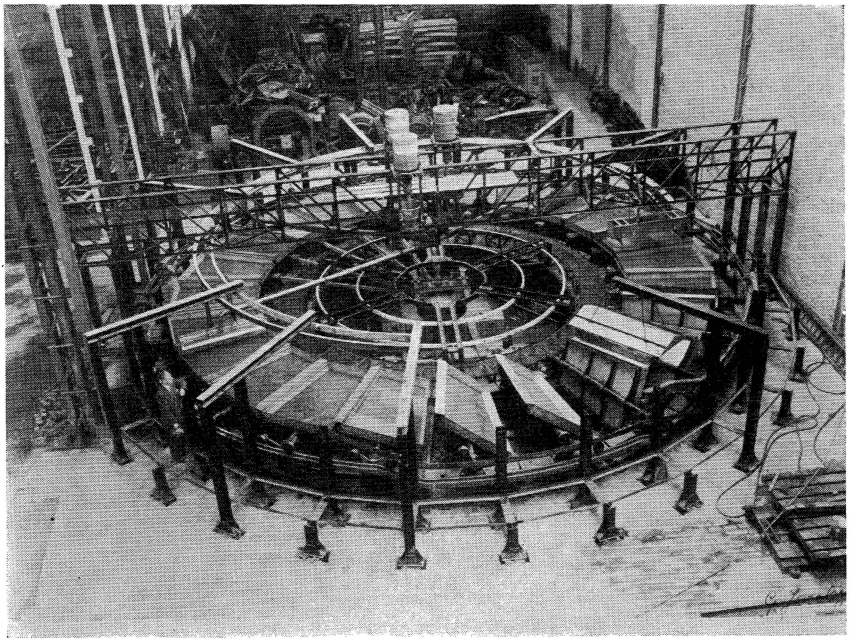
FIG. VI-26. — Filtre Nordengreen.



(*Cliché Philippe.*)

FIG. VI-27. — Filtre à vide à compartiments.

une toile sous laquelle est appliqué le vide, et roulant sur une voie circulaire. Pour un appareil à 24 cellules par exemple, 3 filtrent, 4 subissent un lavage avec un jus déjà riche en acide provenant des 4 suivantes, elles-mêmes en lavage avec le jus des 4 suivantes qui, elles, sont arrosées d'eau pure. Parmi les autres cellules, quelques-unes sont en séchage, les dernières recontrent des cames qui provoquent leur basculement. Le vide peut varier suivant les groupes de cellules, dont les connexions peuvent



(*Cliché Ind. Fin Assᵒⁿ.*)

Fig. VI-28. — Filtre manège (à vide).

être modifiées de façon à réaliser le travail ci-dessus décrit ou tout autre tel que 4-4-4-3, etc. (voir fig. 28).

Le pivot creux comporte des compartiments reliés aux diverses pompes à vide par des scrubbers qui séparent les liquides.

On a constitué ainsi un ensemble comme on en trouvera plus loin d'autres exemples. Déjà, pour le broyage, nous avions signalé qu'on renonçait à équiper un atelier avec un broyeur X, un tamis Y, un ventilateur Z, etc., les constructeurs actuels offrant l'ensemble constitué par broyeur-séparateur-ventilateur, etc., après avoir recherché des séparateurs convenant mieux que d'autres aux desiderata du broyeur lui-même.

Dans l'industrie en phase gazeuse, cette tendance est particulièrement nette, comme on le verra plus loin.

Le filtre-manège convient à de grosses productions, jusqu'à 6 t/h comptées en acide phosphorique, mais sous forme de liqueur à 35 ou 40° Beaumé (soit 9 à 10 t de jus).

Cas particuliers des filtres
Échangeurs d'ions.

Les procédés de purification des eaux par substitution de sels alcalins, solubles à toute température, à des sels alcalino-terreux insolubles à chaud, ont suscité l'idée, plus générale, de purifier des liquides par remplacement d'ions : d'où les échangeurs d'ions dont l'Industriel Maatschapeij Activit d'Amsterdam s'est fait une spécialité. Il y a les échangeurs de cations, « chargés » par exemple d'un excès d'ions Na, qui pourront absorber des ions Ca, après quoi on les régénérera (traitement par NaCl par exemple) en remplaçant les ions Ca par des ions Na et en recommençant, ou par des ions H (traitement par HCl). Il y a aussi des échangeurs d'anions : les ions OH de NaOH s'échangeant par exemple avec des ions Cl (ou mieux les ions OH de OH_2).

Le matériel se compose de percolateurs ou de filtres, ceux-ci chargés avec des matières absorbantes, kieselguhr, argiles smectiques qui sont des adjuvants d'absorption.

On traite ainsi des jus sucrés (dont il faut éliminer certains sels), des glucoses, la glycérine. Il faut aussi évidemment des pompes et des bacs, parfois de la vapeur, presque toujours de l'air comprimé, pour « aérer » les filtres avant remise en service.

La continuité s'obtient par une double installation, une série de filtres et accessoires étant en service normal pendant que l'autre se régénère.

Nous n'insisterons pas sur les propriétés des zéolithes (y compris ceux d'origine organique récemment découverts), car ce n'est pas la technologie du système qui nous intéresse, mais l'appareillage.

L'Auxiliaire des Chemins de fer, A. C. F. I., en France, construit de telles installations, composées de bacs avec ou sans agitation, certains verticaux, analogues à de petites tours.

Séchoirs.

Pour achever de séparer les liquides des solides, on a recours à l'opération du séchage qui, mettant le liquide à l'état de vapeur, fait intervenir la phase gazeuse.

Le séchage peut faire l'objet d'une classification qu'on trouvera ci-contre :

Classification d'après nature du produit.

Séchoirs à solides Particules ne pouvant être remuées	Solides remuables	Liquides troubles et boues
Compartiments Tiroirs Tunnels Armoire à vide A infra-rouge	Tours Convoyeurs Turbo-sécheurs Tambours	Tambour Séchoir à brouillard atomisé

Il s'agit en somme de retirer un liquide d'un mélange solide. C'est une opération toujours coûteuse, opération de finissage qui doit venir seulement après le filtre-presse ou l'essoreuse à cause de la dépense de combustible. En effet la chaleur d'évaporation des liquides est toujours élevée :

Eau (Regnault)	$(606,5 + 0,305\ t)$ kcal/kg
Alcool	208 kcal/kg

En outre, il faut chauffer la masse même du produit. C'est pourquoi on n'applique ce procédé qu'à des liquides inapparents, après les procédés mécaniques. Il y a trois modes opératoires principaux :

a) *Évaporation.* — C'est le procédé primitif des marais salants. La chaleur du soleil ne coûte rien, mais est aléatoire. Son utilisation exige que le produit soit disposé en couches minces, d'où énorme encombrement ; ou, si l'on emploie une couche épaisse, mais dont on renouvelle fréquemment la surface, main-d'œuvre de brassage considérable. Cependant, c'est un procédé possible dans les pays méditerranéens où le soleil est chaud et fréquent, le combustible cher et la main-d'œuvre relativement peu coûteuse.

Un système à rapprocher du précédent est l'évaporation à chaud par les chaleurs perdues. Il faut toujours rechercher un moyen de l'appliquer, car il est peu coûteux : fours à pyrites avec étage supérieur à l'air libre, carneaux de fumées pour le superphosphate (surtout en Espagne, il y a une vingtaine d'années). De même dans certains fours continus, traitant des pâtes faites par voie humide, on peut disposer une sorte de compartiment préliminaire.

b) *Ébullition.* — C'est essentiellement l'étuvage. A employer seulement si la matière craint, à chaud, l'action de l'air. On l'enferme alors avec un volume d'air très réduit qui ne causera que peu de dégâts. Convient pour les quantités peu importantes, car il consomme beaucoup de calories, la température à obtenir étant élevée et la matière sèche, qui sort de l'étuve très chaude, perdant toute la chaleur qu'elle emporte. Les parois de l'étuve, dont la température est élevée, perdent aussi beaucoup de calories.

Il s'exécute essentiellement dans une armoire en tôle ou en maçonnerie, munie de portes en tôle ou en fonte, avec des étagères sur lesquelles on dispose des tiroirs ou des claies. En général, il comporte une cheminée de dégagement de vapeur, mais pas d'entrée d'air.

Les produits pharmaceutiques ou colorants, les produits alimentaires, quelques sels, sont traités par ce procédé.

c) *Ventilation.* — C'est le séchage proprement dit, c'est-à-dire une évaporation activée, la vapeur d'eau étant entraînée dès son apparition dans un courant d'air. Le problème consiste à saturer un certain volume d'air, tel que la quantité d'eau à enlever disparaisse en un temps déterminé.

En général, il comprend un organe de chauffe, une chambre de séchage et enfin, accessoires indispensables, un ou plusieurs ventilateurs.

Disposition de la chambre de chauffe. — Deux procédés, méthodique ou à équicourant. Dans le premier, la matière progresse vers les températures les plus élevées, l'air presque saturé étant en contact avec la matière la plus humide. Le produit sec sort à la température maximum ; dans un séchoir continu, on peut lui faire traverser ensuite une chambre d'échange, où il cède sa chaleur à l'air entrant au séchoir.

Dans le procédé à équicourant, la matière chemine dans le même sens que l'air et les pertes de chaleur semblent plus faibles ; mais, comme la matière ne tend pas à refroidir l'air qui va sortir, on marche en fait avec un t' plus grand. Ce système est avantageux quand il y a une température maximum pour la matière ; l'air très chaud est en contact avec de la matière très humide et le Δt entre air et matière atteint son maximum.

Mise en régime. — Il faut toujours préférer, quand on le peut, les séchoirs continus. Les pertes y sont moindres car, dans les séchoirs discontinus, on ne sèche pas pendant les heures où l'air se chauffe pour atteindre le régime et, à l'arrêt, quand tout est chaud, on perd cette chaleur. Une atténuation consiste, dans ce cas, à relier la sortie d'air avec l'organe de chauffe. Au début, on fait un circuit d'air fermé, un roulement, jusqu'à ce que cet air soit saturé, ce qu'indique le psychromètre. On manœuvre alors des registres et on opère avec de l'air frais qui entre dans l'organe de chauffe et sort saturé du séchoir.

Parfois, pour des produits à séchage lent, on opère constamment ainsi par des alternatives de marche en roulement jusqu'à saturation, puis renouvellement du stock d'air, etc... Il y a aussi des matières (le bois par exemple) qui ne peuvent supporter le contact d'air trop sec : le fluide doit alors toujours être au voisinage de la saturation.

Il faut bien assurer le brassage de la matière (voir plus loin pour les séchoirs tubes). Pour ceux à transporteur, prévoir plusieurs éléments avec chute de l'un à l'autre. Pour les tunnels, laisser dans la masse des cheminées de circulation d'air.

Il est bon aussi de brasser l'air : séchoirs à compartiments, avec de

petits déplaceurs d'air qui font passer ce fluide en l'homogénéisant d'un compartiment à l'autre.

Pour les matières craignant l'air, on a employé l'azote chauffé, puis

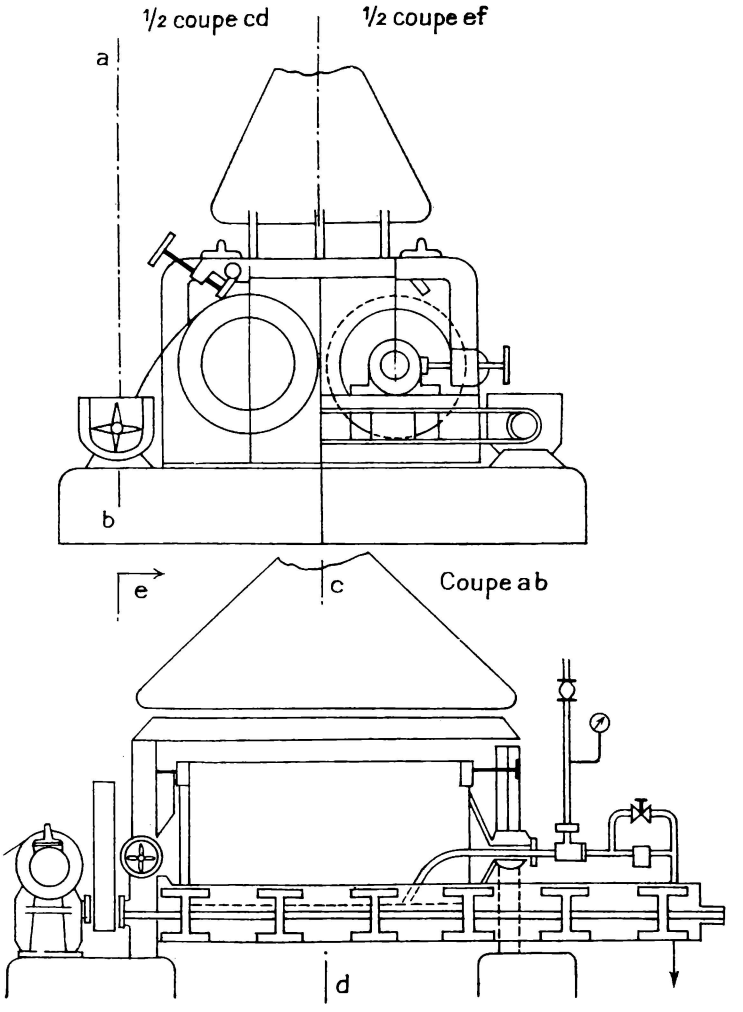


FIG. VI-29. — Séchoir-transporteur (genre Scrivé).

séché par refroidissement et condensation à la sortie du séchoir et réchauffé pour y retourner.

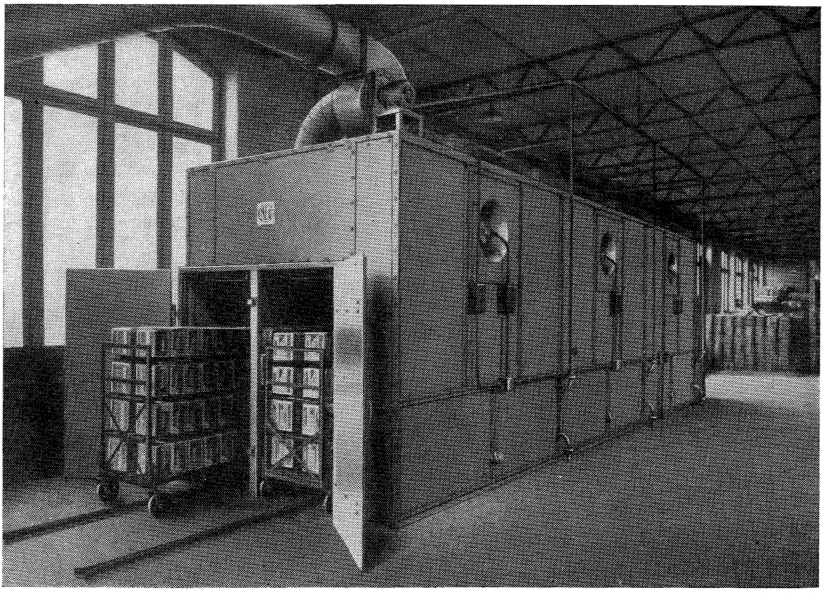
Éventuellement on prévoit la récupération des vapeurs, s'il s'agit de chasser l'alcool ou la benzine (plantes médicinales chez Boulenger et Dausse).

Organe de chauffe. — 1° Foyer direct. Mais alors la température des

gaz est très élevée, ils sont souillés de fumée, même avec le coke. En général, il faut un ventilateur spécial pour le foyer.

2° Chauffage électrique (pour mémoire, rare).

3° Réchauffeur à vapeur. Pour cela, utiliser le plus possible les vapeurs perdues, c'est-à-dire celles sortant de machines à piston ou de turbines. Bien remarquer que ces vapeurs ont presque les mêmes qualités thermiques que celles d'admission. Par exemple : à 8 kg/cm², température de vapeur 173°C, la chaleur latente est de (606,5 + 0,305 × 173), soit



(*Cliché Neu.*)

FIG. VI-30. — Armoire-sécheuse.

659 kcal à l'échappement à 0,3 atm elle est de (606,5 + 0,305 × 65), soit 626 kcal ou 33 kcal de moins.

En réalité, la vapeur sort en général humide, et au lieu de (659), on a $\frac{90}{100} \times (626)$. Néanmoins la vapeur d'échappement contient encore ainsi 85 % des calories entrantes. Ne jamais oublier que le condenseur à eau est un gouffre à calories. Il faut lui en envoyer le moins possible.

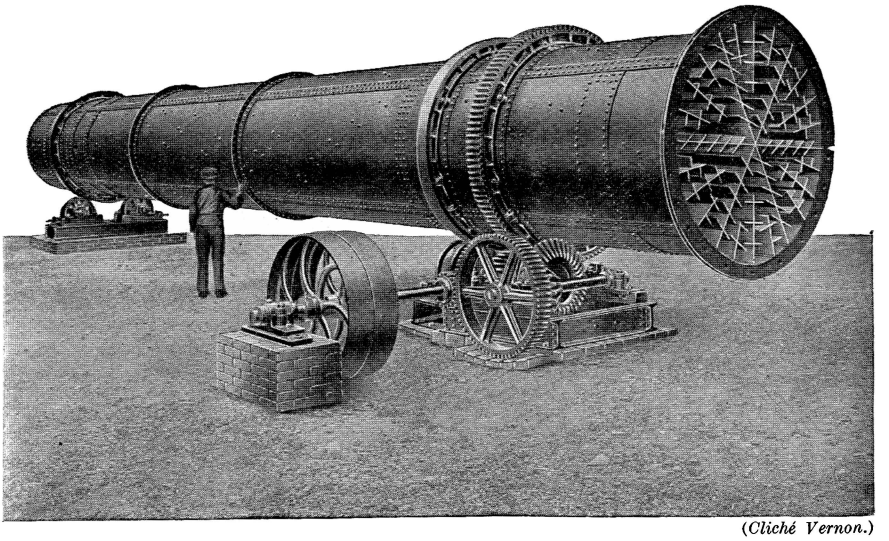
Type de séchoirs. — Les *séchoirs à tunnel* se définissent comme suit : Des wagonnets progressent lentement, souvent d'une façon discontinue, dans une enceinte chauffée, en général par un courant d'air. Si le tunnel est compartimenté, on a le séchoir à chambres réalisé d'abord en briques ou tôle garnie de briques, puis en bois parfois tôlé. En pulvérisant la matière dans une chambre chaude, on a les séchoirs à jet ; ou, si la matière

tombe de haut en bas, l'air chaud montant, le séchoir à tour (toujours en maçonnerie ou en bois).

Si dans le tunnel on met un transporteur, on a le *transporteur-sécheur* (à tamis, si la bande transporteuse est perforée) (fig. 29).

Partant de l'armoire sécheuse (fig. 30), on arrive, en rendant les tables tournantes ou pivotantes, aux séchoirs de ce nom.

En copiant les fours mécaniques à sole fixe et arbre à bras tournant, on aboutit au *séchoir à râteaux* (voir fig. VIII-7) ; mais on fait plutôt progresser la matière, en l'agitant, par le *séchoir à tambour* (fig. 31) en général en tôle (ceux à râteaux sont plutôt en maçonnerie).



(Cliché Vernon.)

FIG. VI-31. — Séchoir tambour. (Remarquer le compartimentage intérieur.)

Le séchoir à tambour (ou à tube) se construit en dimensions allant de 0,50 à 3 m de diamètre et de 5 à 30 m de longueur (et même plus). Le tube, généralement en tôle (parfois double pour réduire les pertes de chaleur), porte à l'intérieur des saillies hélicoïdales (en cornière le plus souvent) qui brassent la matière, laquelle progresse par la position inclinée du tube (de 1 à 5°) et sa rotation. Il est parcouru par un courant d'air et peut être muni de frappeurs, si l'on craint le collage. C'est le type le plus courant dans la grosse industrie (fig. 31).

Le séchoir à tambour est utilisé comme granulateur, soit qu'on supprime les saillies dans la dernière partie, soit qu'on accouple deux appareils, tube sécheur suivi d'un tube lisse comme granulateur proprement dit.

La plupart de ces dispositifs, chauffés normalement par fumées d'un foyer ou air chaud, peuvent être munis de tubes de vapeur (ou d'eau

chaude), d'où les derniers types de séchoirs de la classification (le bois ne convient qu'à l'air chaud, et même pas trop chaud ; la maçonnerie convient pour les fumées, la tôle pour l'air très chaud). On verra dans la deuxième partie le calcul des séchoirs.

Séchoirs par l'infra-rouge. — Un principe de séchage tout différent consiste à exposer le solide à des lampes produisant beaucoup de rayons infra-rouges qui pénètrent dans la masse et réalisent un séchage à cœur (argiles, gel de silice, électrodes) ; c'est souvent une sorte de *perséchage*, s'effectuant par des lampes spéciales (Philips) dans n'importe quel genre de séchoirs à parois réfléchissantes. On enlève de l'eau ou des solvants.

On peut en rapprocher le système par champs magnétiques ou électriques à haute fréquence (brevets Leduc et Dufour), provoquant des courants de Foucault à l'intérieur de la matière à sécher (très employé pour caoutchouc et matières plastiques). Tout le problème réside dans la construction des générateurs.

Remarque générale. — Pour tous ces appareils, mélangeurs, malaxeurs, cristallisoirs, filtres, essoreuses, séchoirs, etc..., on constate des progrès dans le même sens.

En résumé, l'évolution de cette technique illustre tout particulièrement le principe de la spécialisation et celui qui découle de la tendance aux grosses unités à marche continue, préférées à la multiplication des petites unités marchant en parallèle.

CHAPITRE VII

MATÉRIEL POUR PHASES GAZEUSE ET LIQUIDE EN PRÉSENCE L'UNE DE L'AUTRE

Comme aux chapitres précédents, nous examinerons successivement la mise en contact et la séparation.

La mise en contact emploie des procédés assez différents suivant qu'il est nécessaire ou non de faire intervenir la pression et suivant l'origine des matières gazeuses employées.

A. — SOURCES DE GAZ

Rien n'est plus facile que de transporter un gaz à de faibles distances : de même qu'un liquide, mis en mouvement par une pompe, se transporte dans une tuyauterie, de même les gaz, mis en pression par un ventilateur ou un compresseur, se déplacent également dans des tuyauteries, différant des précédentes par leur diamètre un peu plus gros et leurs parois moins épaisses. Mais, si un gaz doit être transporté à grande distance, le problème se complique beaucoup. Notre industrie moderne est une industrie pondéreuse dont presque tous les produits se vendent au poids ; or un poids quelconque de gaz occupe toujours un volume énorme par rapport à sa valeur. Les gaz ne sont donc transportables que sous de très fortes pressions dans des récipients très résistants, donc très lourds, constituant un poids mort considérable.

En règle générale, les phases gazeuses demanderont donc à être fabriquées sur place. Au point de vue économique, cette nécessité est parfois embarrassante : quelles sont, en effet, nos sources de matières gazeuses, et quels sont, d'abord, les gaz d'un usage industriel courant?

La diversité est bien moins grande ici que pour les solides et liquides. On distingue :

1° deux importants gaz naturels, l'azote et l'oxygène (en laissant de côté les gaz rares de l'air assez peu utilisés) ;

2° deux gaz simples artificiels, l'hydrogène et le chlore (le fluor n'a guère d'applications pratiques, quoique, depuis la dernière guerre, une industrie du fluor soit née en Amérique, certains dérivés organiques fluorés étant entrés dans la pratique) ;

3° quelques gaz composés artificiels, insolubles dans l'eau, l'acétylène, le gaz d'éclairage, plus généralement les carbures d'hydrogène (butane par exemple) ;

4° enfin quelques gaz solubles, le gaz carbonique, le gaz sulfureux et l'ammoniaque, ainsi que les composés oxygénés de *N*, qu'il sera d'ailleurs possible de transporter dissous. Un procédé analogue permet de transporter l'acétylène, mais sa solution dans l'acétone demande déjà des pressions considérables. Le chlore pourra être transporté assez facilement liquéfié, puisqu'il suffit d'une pression assez faible pour le maintenir en cet état à la température ordinaire. L'oxygène et l'azote sont toujours à notre disposition quand ils peuvent s'employer mélangés ; dans le cas contraire, leur séparation n'est pas une mince affaire, ce qui amène parfois à les transporter. Il en est de même de l'hydrogène, qu'on trouve partout dans l'eau, mais qu'on ne peut pas toujours en extraire économiquement, étant donné qu'il faut pour cela soit du courant électrique à bon marché, soit de la chaleur peu coûteuse (charbon à proximité, procédé du gaz à l'eau).

En somme, les procédés de fabrication des gaz se réduisent à :

1° l'*électrolyse*, pour l'oxygène, l'hydrogène et le chlore ;

2° la *séparation par liquéfaction et redistillation* sélective appliquée à l'air, pour l'oxygène et l'azote ;

3° les *réactions diverses, sur l'eau*, du charbon au rouge ou du fer pour l'hydrogène, du carbure de calcium pour l'acétylène (à froid) ;

4° le *grillage ou la distillation d'un minerai* pour les gaz sulfureux et d'éclairage (et autres carbures d'hydrogène) ;

5° la *synthèse catalytique* pour l'ammoniaque et certains carbures ;

6° la *distillation de certains corps* : ammoniacaux pour l'ammoniaque, nitrés pour les oxydes de l'azote ;

7° la *synthèse électrique* pour les oxydes de l'azote.

Le procédé 6 est d'un emploi assez limité, ces composés n'étant pas abondamment répandus dans la nature. Le procédé 4 met en œuvre des minerais solides ; il utilise un matériel déjà étudié. Les procédés 1, 2 et 3 nécessitent des consommations d'énergie considérables, le 3 au moins pour l'hydrogène, et le 5 de grosses quantités de charbon. Industriellement, ces procédés ne sont pas applicables partout ; les trois premiers sont réservés aux régions productrices d'énergie électrique à bon marché, c'est-à-dire d'origine hydraulique, les autres doivent être appliqués au voisinage des mines, comme nous l'avons dit précédemment.

A leur tour, les usines ayant à utiliser ces gaz auront à voir si elles doivent les transporter ou se rapprocher de leurs sources, et le seul mode

de transport possible, répétons-le, sera dans ces tubes en fer très épais nommés vulgairement bouteilles, en forme d'obus, dont le poids mort est d'une cinquantaine de kilogrammes pour un poids utile de 7 à 8.

Inutile d'insister sur le caractère antiéconomique d'un tel transport, qui montre bien à quelles considérations doit répondre le choix de l'emplacement d'une industrie. Il explique pourquoi certaines industries chimiques se groupent dans les Alpes ou en Norvège, d'autres dans la Ruhr ou le bassin minier franco-belge.

Pour les usages limités de la teinture et d'autres applications analogues, on se résignera aux bouteilles (cas de CO_2 pur pour certaines distilleries) ; dans tous les autres cas, le gaz sera produit sur place. C'est même pour cela que tant d'efforts ont été faits pour fabriquer l'hydrogène et le CO par le gaz à l'eau, méthode plus indiquée dans la plupart des régions pauvres en énergie hydraulique, et pour capter aussi l'azote à l'état d'ammoniaque.

B. — TRANSPORT DES GAZ

Faibles distances. Mise en charge.

Ventilateurs. — Les *ventilateurs centrifuges* sont très employés pour véhiculer les gaz sans pression notable (jusqu'à 10 cm de col. d'eau). Construits sur le même principe que les pompes centrifuges, ils peuvent être fabriqués en tôle (mode le moins coûteux et le plus fréquent), en fonte (ils sont alors très lourds), en bronze ou bronze plombé, ou encore en grès, tôle étamée, aluminium, aciers inoxydables.

Le débit y est en général proportionnel à la vitesse, la pression étant elle-même proportionnelle au carré et la puissance au cube de la vitesse. On trouvera dans la deuxième partie des détails sur ces particularités.

A la même vitesse, le débit croît quand la pression décroît, et en général assez vite ; en même temps, la puissance croît très rapidement, d'où risque de grillage des moteurs électriques si l'on essaie des ventilateurs sans résistance. Autre erreur à éviter, ne pas hésiter à mettre une résistance (registre) pour diminuer le débit d'un ventilateur : il n'en résulte pas un gaspillage d'énergie, car si l'on a :

$$W = (Q \times H),$$

Q diminue beaucoup pour une faible augmentation de H.

Remarquons seulement que le même résultat serait obtenu en diminuant la vitesse, souvent même avec un rendement un peu supérieur ; mais ce n'est pas toujours réalisable pour des appareils accouplés à des moteurs triphasés, dont les vitesses ne peuvent prendre que quelques valeurs déterminées (multiples de la fréquence du courant).

Il n'est pas possible, au simple aspect d'un ventilateur, de juger de

ce qu'il peut faire ; comme pour un moteur électrique, tout dépend de la construction intérieure.

Voici la description d'un certain nombre de ventilateurs centrifuges.

Ceux ayant le meilleur rendement, sous réserve qu'une pression trop élevée ne soit pas exigée (maximum 75 à 80 mm d'eau pour une vitesse de rotation relativement lente), ont un rotor composé de deux flasques, l'une circulaire plane, l'autre annulaire, plane aussi, reliées par des pales nombreuses formant chacune une portion de surface cylindrique, ou, si l'on veut, un trapèze en tôle appliqué sur un cylindre. Pour augmenter le rendement, un moyeu conique (ou conoïde) est fixé au centre de la flasque circulaire. Le gaz entre par le centre de la flasque

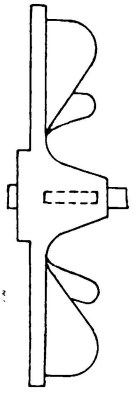


FIG. VII-1. — Rotor à une seule flasque.

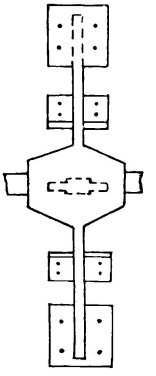


FIG. VII-2. — Ventilateur moulinet.

annulaire, fait un coude par l'effet du moyeu, et est saisi par la concavité des pales qui le projettent tangentiellement ; il s'échappe alors par la périphérie dans une enveloppe qui forme diffuseur en spirale, entre deux flasques, toujours planes.

On obtient le même effet de pression, sous une plus faible vitesse, en présentant la convexité (au lieu de la concavité) des pales pour agir sur le gaz et en lui faisant quitter le rotor presque suivant la normale ; mais le rendement est alors plus faible. On aura recours à cette disposition à réaction lorsqu'on voudra atteindre des pressions plus élevées sans imprimer au rotor une vitesse de rotation qui risquerait de le disloquer (effet de la vitesse tangentielle limitée normalement, sauf précautions spéciales, à 35 ou tout au plus 40 m/s).

La disposition intermédiaire (pales planes radiales) ne donne que des rendements médiocres. On y a recours pour des gaz assez corrosifs, si l'on veut des pales bon marché, ou entraînant des dépôts collants (qui colmateraient vite la courbure des pales).

Ces modèles sont difficiles à exécuter en fonte (ou tout autre matériau coulé), car l'extraction des noyaux est pénible et conduit à les casser, quoi qu'ils aient coûté à constituer. On a recours alors aux rotors à une seule flasque avec pales en saillie venues de fonte. Le rendement est moyen (voir fig. 1) (1).

On peut même remplacer toute flasque par un moyeu muni de bras au bout desquels on fixe des pales par boulonnage, rivetage ou soudure, constituant ainsi une sorte de moulinet. Le rendement en est plus que médiocre (voir fig. 2).

Par rendement, il faut entendre soit le rendement volumétrique, rapport du débit réel au volume engendré par les pales dans leur rotation, soit le rendement énergétique, rapport de la puissance dépensée au travail effectif produit. Ils varient en général dans le même sens.

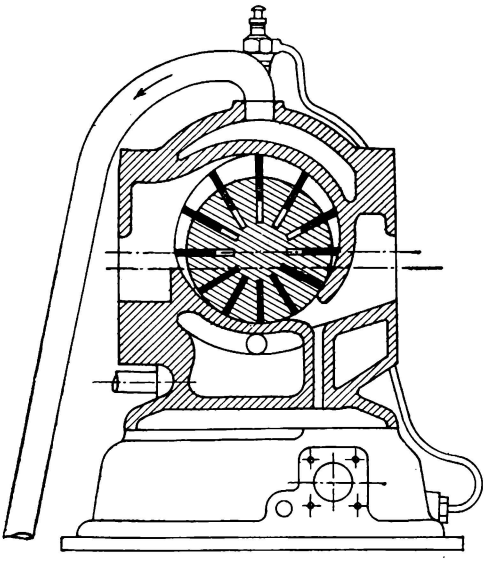


FIG. VII-3. — Schéma surpresseur.

Rappelons que le travail effectif est le produit du poids de gaz débité à l'heure par la hauteur dont on l'élève (elle-même égale à la pression en hauteur d'eau multipliée par le poids spécifique du gaz).

Il existe aussi des *ventilateurs hélicoïdes* (2) dans lesquels le gaz passe parallèlement à l'arbre. Ils ne peuvent qu'exceptionnellement mettre des gaz en mouvement dans une conduite ; ce sont surtout des « déplaceurs d'air » pour de très faibles pressions (jusqu'à 40 mm) mais d'assez forts débits, et ils n'ont qu'un rendement médiocre.

Les *hélico-centrifuges* possèdent des rotors qui, vers le centre, s'apparentent aux hélicoïdes ; lorsque le gaz a commencé son mouvement parallèle à l'arbre, le canal que lui offre le rotor s'incurve et rend le mouvement centrifuge. Leur construction est assez compliquée, mais ils offrent d'assez bons rendements, se rapprochant beaucoup des vrais centrifuges. Rateau s'en est fait une spécialité.

Le palier, où l'huile est aspirée, est un défaut de construction assez fréquent : pour éviter la disposition du rotor en porte à faux, l'arbre

(1) Procédé utilisé aussi par KESTNER pour les ventilateurs en plomb durci.
(2) Dérivant de l'hélice de bateau, mais avec un grand nombre de pales, généralement en tôle.

ressort de l'enveloppe (avec un jeu inévitable) et le palier est au plus près de ce jeu qui comporte un appel d'air notable.

On peut citer de nombreux constructeurs français : Rateau, Sturtevant, VIM, Aéric, Kestner, Boirault (pour des Hélico), Ventil, etc. ; en Belgique, de Raedt, en Suisse, Meidinger etc.

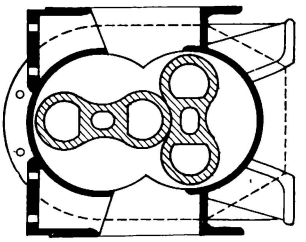
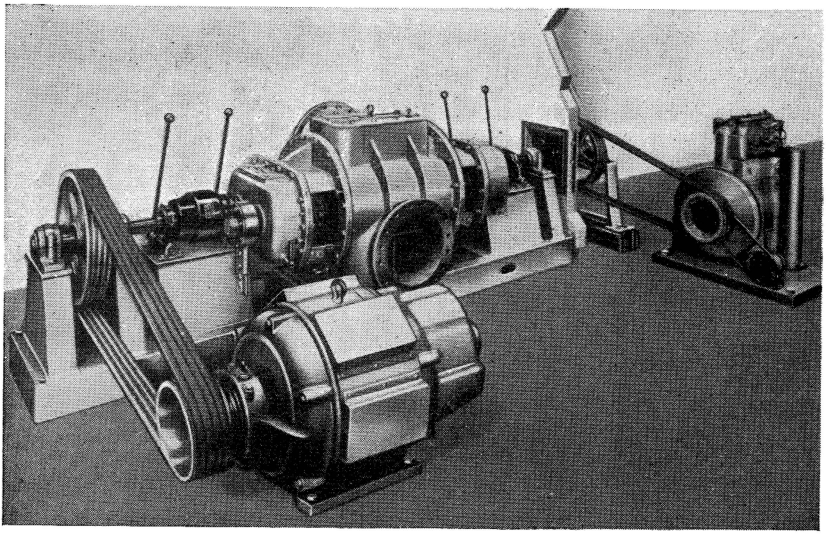


FIG. VII-4.
Schéma surpresseur Root.

Surpresseurs. — Les *surpresseurs* sont, en général, des appareils rotatifs à palettes frottantes ; ils sont analogues aux pompes rotatives (mais plus fréquemment employés). Leur domaine est celui des moyennes pressions.

Le surpresseur comporte essentiellement un cylindre dans lequel tourne un piston excentré et généralement déformable, par exemple un piston cylindrique (voir fig. 3), comportant des rainures où coulissent des palettes plates. L'appareil travaille à un haut degré, en appareil volumétrique ; la cavité



(Cliché Cie des Compteurs.)

FIG. VII-5. — Ventilateur Root.

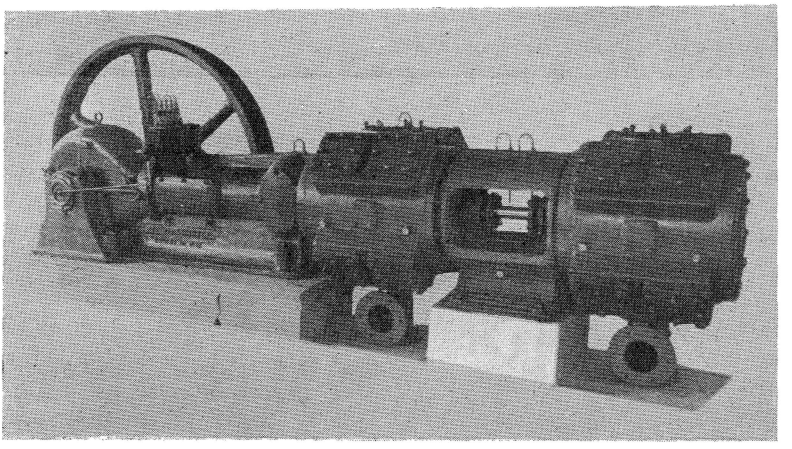
offerte aux gaz va d'abord en croissant, ce qui provoque son remplissage par aspiration ; puis, la palette coulissante s'opposant au reflux de ces gaz, ceux-ci se compriment puisque l'espace qui leur est offert diminue ; enfin s'effectue l'éjection à la pression voulue.

Constructeurs : Machines pneumatiques rotatives, Mills, etc.

Les palettes sont sujettes à beaucoup d'usure par leur extrémité, frottant métal sur métal (en général cuivre, aluminium ou tôle très mince, sur fonte). Alors que les centrifuges tolèrent des conduites obstruées, le surpresseur, comme la pompe à piston, ne l'accepte pas sans risque d'accident.

Dans le Root, le piston est composé de deux pièces, tournant autour de deux axes différents et constamment à l'équerre l'une de l'autre (voir fig. 4 et 5) ; on a ainsi un appareil volumétrique atteignant des pressions assez élevées. Il est très employé dans les usines de contact.

Constructeurs français : Compagnie des Compteurs, Baudot-Hardoll, Hibon.



(*Cliché Ateˢ Burton.*)

Fig. VII-6. — Compresseur à piston.

N. B. — La même machine peut être utilisée comme pompe à vide.

Compresseurs. — Enfin les *compresseurs* sont soit à piston, soit du modèle des grosses turbines à vapeur, et sont dits alors turbo-compresseurs. G. Claude a construit des hypercompresseurs, du type à piston, pour les très hautes pressions. Le problème délicat, qui était alors l'étanchéité du joint, s'est résolu spontanément du fait que l'engin était très petit et les fuites insignifiantes même avec un joint médiocre. Nous n'insisterons pas sur d'autres dispositifs éminemment ingénieux de cet inventeur fertile en ressources (par exemple le graissage au plomb fondu) (fig. 6.)

Il s'agit là de pressions relativement élevées et pour lesquelles les lois de la thermodynamique font prévoir des échauffements importants du gaz, d'où un problème de dégagement et d'évacuation de chaleur résolu, pour les compresseurs à piston, par plusieurs étages avec, entre eux, passage dans un refroidisseur tubulaire (genre radiateur d'auto) et, pour

les turbo-compresseurs, par des injections de liquide pour autant que le gaz puisse les supporter sans inconvénient (voir partie théorique).

Constructeurs : Ateliers Burton, Crépelle, Fives-Lille, Rateau, etc. pour les turbo-compresseurs.

Conduites. — Le transport s'effectuera ensuite dans des gaines en tôle, en maçonnerie (carnaux avec voûte 1/8), en plomb, en grès, en plastiques. La préoccupation constante devra être de réduire au minimum la perte de charge, cause principale de la consommation d'énergie.

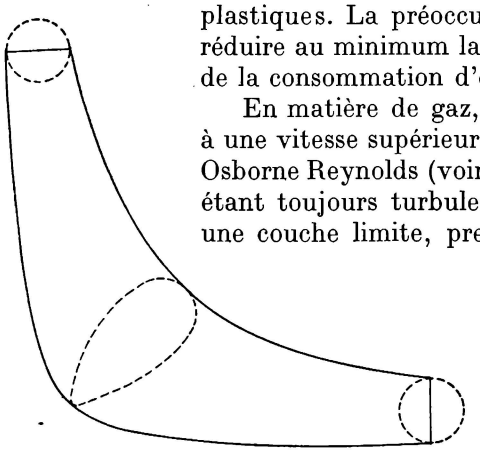


FIG. VII-7. — Schéma d'un coude parabolique.

En matière de gaz, le transport s'effectue toujours à une vitesse supérieure à la vitesse critique définie par Osborne Reynolds (voir partie théorique). L'écoulement étant toujours turbulent, il se forme contre les parois une couche limite, presque immobile, et par suite le frottement fluide sur parois ne joue qu'un rôle très faible. C'est surtout le frottement des couches fluides les unes sur les autres qui dissipe en chaleur, généralement perdue, l'énergie cinétique des gaz ; et ce frottement s'exprime surtout par la notion de viscosité. Dans une conduite longue et régulière, il est assez réduit, malgré la turbulence, mais se développe surtout aux coudes, branchements, épanouissements ou convergents (et persiste d'ailleurs ensuite assez longtemps en tuyau droit). Ce sont ces remous qui sont à éviter, d'où des coudes très ouverts, des variations de section très lentes (les remous sont minima pour un angle de 7°, très faible comme on le voit).

Les prélèvements doivent se faire par *insertion* autant que possible, et non par piquage à 45° (et encore moins à 90°).

On ira, au besoin, jusqu'à remplacer les coudes cylindriques à directrice circulaire par des coudes paraboliques, enveloppes normales des fonctions de courant sans tourbillon dans les mouvements rotationnels (voir fig. 7).

Grâce à ces précautions, des vitesses de 7 à 9 et même 10 et 12 m/s ne déterminent pas des pertes de charge excessives.

Cas des vapeurs.

Avant d'étudier comment s'effectuera la mise en contact gaz-liquide, remarquons qu'il faut englober dans notre étude le cas vapeur-liquide. Dans ce cas, le problème du transport se résoud en transportant le liquide

et en montant, sur le lieu d'emploi, un *évaporateur*. On nomme ainsi un appareil qui utilise la chaleur pour évaporer le liquide. Cette chaleur peut provenir soit d'un foyer extérieur, cornue (pour l'acide nitrique par exemple, avec aspiration utile par ventilateur ou compresseur, système dit Valentiner) ou alambic (distillation de l'alcool), soit d'un évaporateur

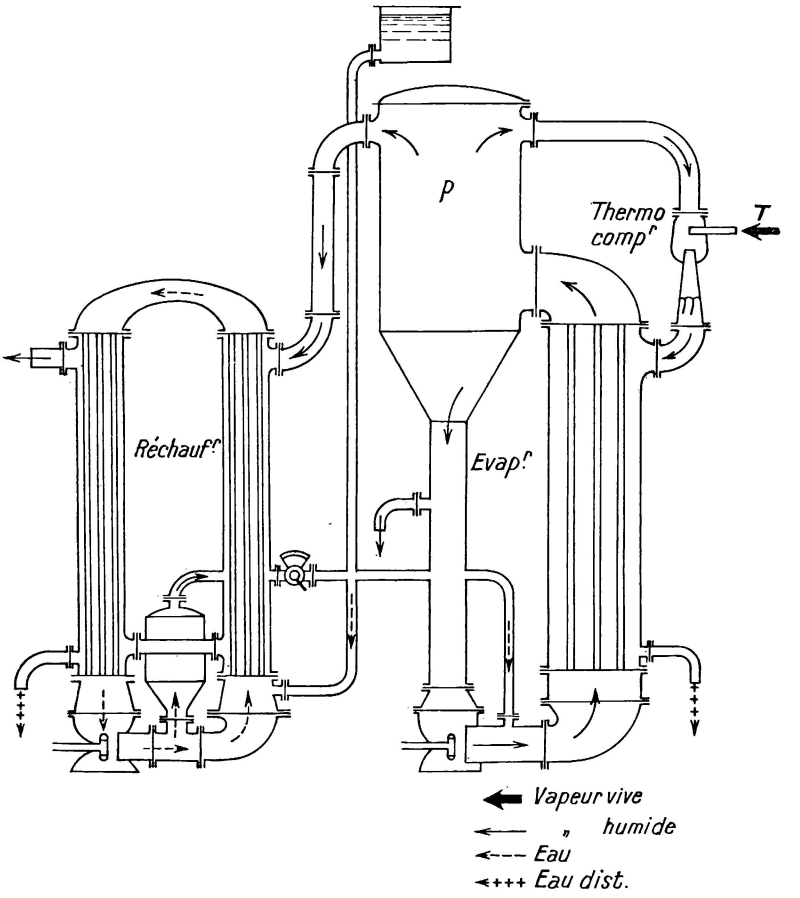


FIG. VII-8. — Schéma évaporateur Prache et Bouillon.

proprement dit, utilisant le plus souvent la chaleur d'une vapeur, soit directement (cas, assez rare, de la dénitration dans les cornues ; on y dilue en concentrant, mais l'action thermique y est très supérieure à celle de la dilution, surtout avec vapeur surchauffée), soit enfin à travers un faisceau tubulaire.

L'emploi direct de la vapeur en fait perdre toute la force vive ; le thermo-compresseur Prache et Bouillon, basé sur un principe analogue

au Giffard, a pour but de l'utiliser. La vapeur dégagée de l'évaporateur est aspirée et, en se mêlant à la vapeur vive, atteint une pression TT, plus faible que T, pression de la vapeur vive, mais plus forte que p,

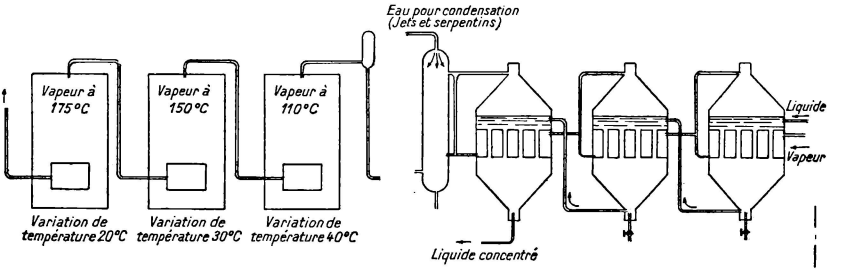


FIG. VII-9. — Schéma triple effet Rateau.

pression dans l'évaporateur, ce qui permet de la renvoyer dans celui-ci. L'appareil peut être à double ou triple effet. Rateau, en sucrerie, a imaginé de recomprimer la vapeur par des turbo-compresseurs ; on use de la force motrice, mais on récupère une vapeur contenant beaucoup de

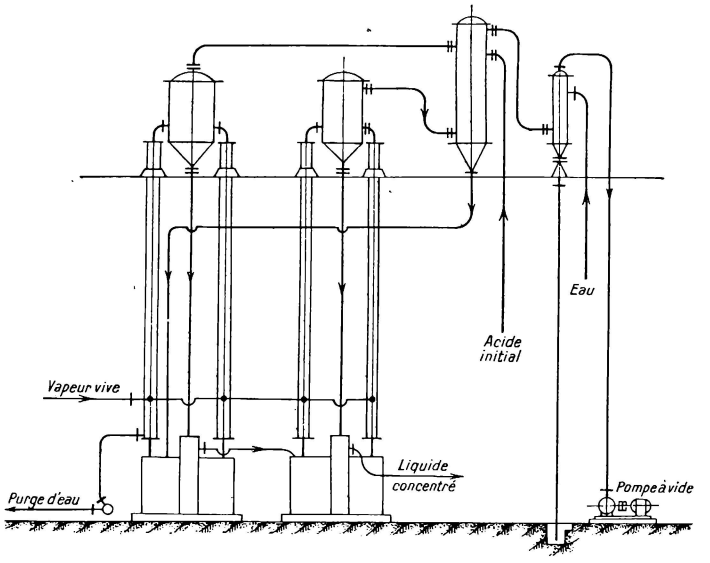


FIG. VII-10. — Schéma évaporateur Kestner (triple effet).

calories, inutilisables autrement (fig. 8, 9, 10 et 11). Kestner en construit aussi.

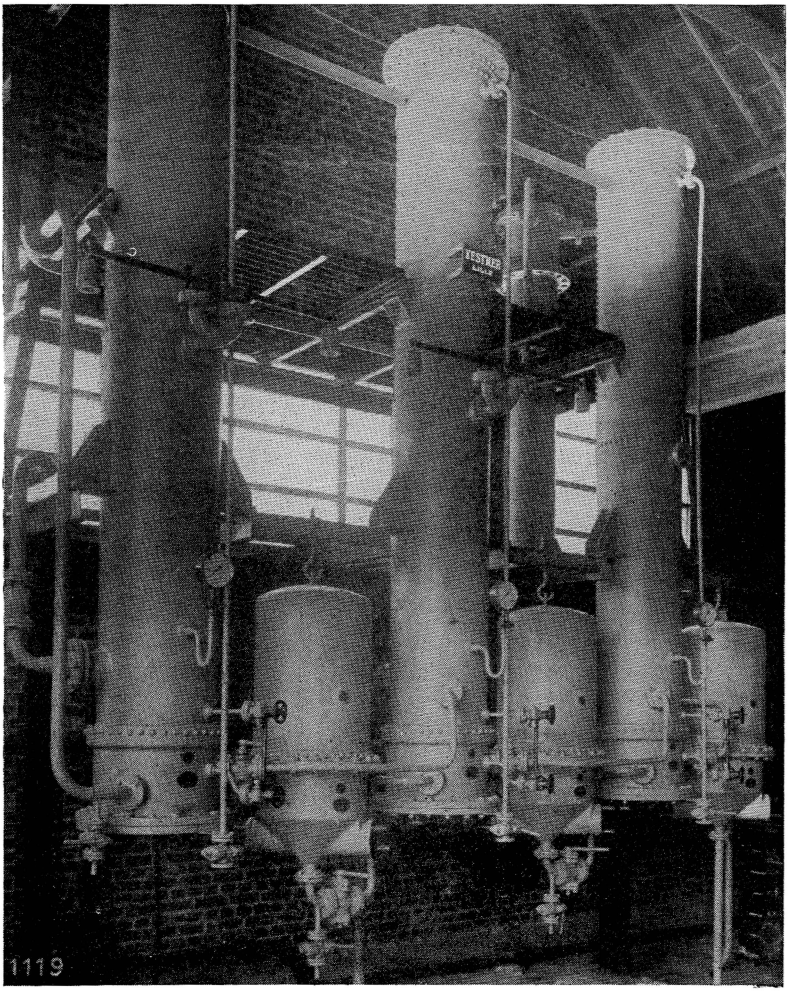
On fait aussi des évaporateurs à gaz chauds : concentration de l'acide sulfurique, Kessler, Duron, avec Saturex et récupérateur. Il en sera parlé plus loin.

On peut donner des divers types d'évaporateurs la classification schématique ci-dessous :

Première classe. — La vapeur passe à l'intérieur des tubes.

1° Le faisceau de tubes forme une cellule.

2° Le faisceau de tubes forme un rouleau.



(*Cliché Kestner.*)

FIG. VII-11. — Vue d'un triple effet Kestner.

Deuxième classe. — La vapeur passe à l'extérieur des tubes :

1° Circulation naturelle (chemise de vapeur par exemple).

2° Circulation forcée : disposition horizontale et verticale.

3° Circulation répétée 1, 2..., 4 fois ou recirculés (susceptibles de recompression de la vapeur).

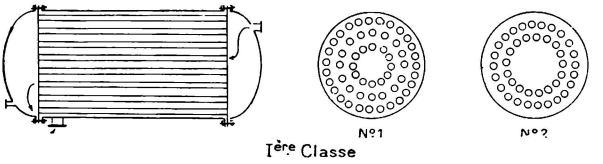


FIG. VII-12. — Évaporateurs (schéma).

Les figures 12 et 13 résument leurs divers aspects.

Disons ici quelques mots des *échangeurs*. Ces appareils sont, de cons-

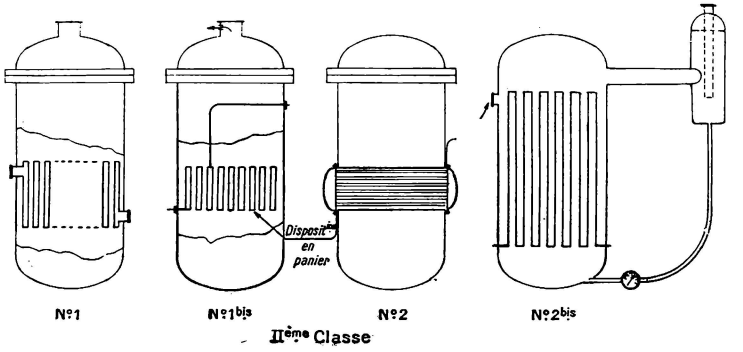
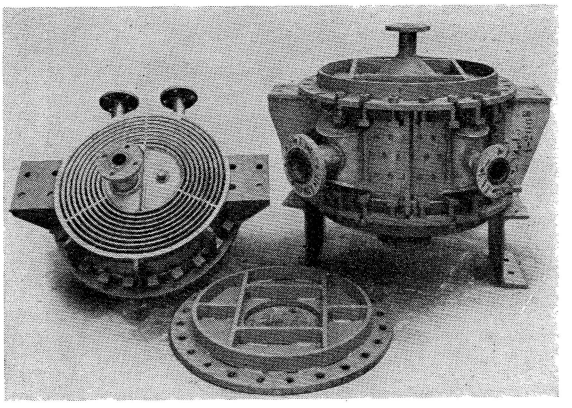


FIG. VII-13. — Divers évaporateurs.

truction, identiques aux précédents, mais on ne pousse pas le chauffage jusqu'à évaporation et parfois la transmission de chaleur se fait du liquide chaud au liquide froid.



(*Cliché Fives-Lille.*)

FIG. VII-14. — Échangeur spirale (licence Rosenblads).

A noter qu'il existe aussi des échangeurs où les fluides chaud et froid sont gazeux.

Un échangeur curieux est l'échangeur spirale. Imaginons une double paroi en spirale ; un fluide parcourt les intervalles pairs, l'autre les intervalles impairs : tel est cet appareil. Si les deux circuits sont en même temps centripètes ou centrifuges, l'échangeur fonctionne à équicourant ; dans le cas contraire, il est méthodique (fig. 14).

C. — MISE EN CONTACT

Nous pouvons maintenant étudier le contact lui-même. On distingue les procédés du léchage, du barbotage et du ruissellement.

Les deux premiers, qui ne diffèrent entre eux que par une question de résistance passive, sont encore employés. Nous verrons (fig. 26) dans certains évaporateurs les gaz chauds lécher le liquide, dans les Saturex par exemple. On peut de même provoquer le contact d'un gaz chimique avec le liquide sur lequel il doit agir et ainsi se contenter du *léchage*, qui donne un contact moins parfait ; en général mieux vaut un léchage prolongé (ou plusieurs successifs) qu'un *barbotage* qui exige une énergie importante, dissipée en remous et chaleur sans emploi.

Les cylindres de condensation, ou absorbeurs du procédé de contact pour H_2SO_4, en sont un autre exemple ; les vapeurs de SO_3 y sont mises en contact avec des acides de plus en plus concentrés. Ces cylindres se font en tôle. Les bonbonnes de dissolution de HCl, les anciens cylindres de dissolution de NH_3, en sont aussi des exemples. Les cylindres d'hydrogénation catalytique en sont une variante dans les fabrications récentes.

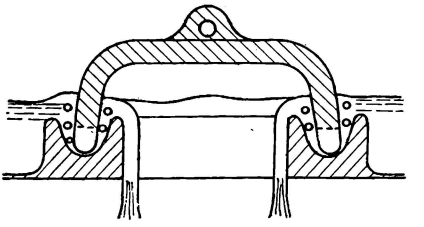


FIG. VII-15. — Clochette.

Le troisième procédé, le *ruissellement*, répond à la tendance actuelle vers les grosses unités et la marche continue (principe d'évolution) dont nous allons rencontrer de nombreux exemples dans la chimie essentiellement moderne des gaz. Toutefois ce procédé se complique quand il faut opérer sous pression.

Citons les *tours*, avec ou sans plateau, des appareils de distillation, certains convertisseurs dans le procédé de contact, les tours de débenzolage, les colonnes de nitration, les Glover des chambres de plomb (doyen et père de ces dispositifs), les Gay-Lussac des mêmes appareils, etc. Il se pose alors trois problèmes distincts : l'enveloppe de la tour, le dispositif de mise en contact qui doit déterminer la répartition du liquide et l'écoulement dans la tour.

L'enveloppe se fait soit en tôle (1), parfois émaillée pour les distillations, soit en plomb doublé de Volvic pour les Glover et pour les convertisseurs de contact et les Gay-Lussac, soit en grès pour les colonnes de nitration et de récupération de HNO_3. A la base, une grille de même matière supportera l'empilage, s'il y en a un, et on ménagera une cuvette pour recueillir le liquide (voir fig. IX-7).

(1) D'acier ou de cuivre.

Le dispositif de répartition sur le « ciel » comporte en général des clochettes à joint hydraulique (fig. 15).

Enfin les dispositifs d'écoulement : plateaux avec rétrogradateurs et calottes (Kessler) ; anciens empilages de coke, de silex calibrés, les plus gros surmontés des plus fins, souvent obstrués par les impuretés ; empilages plus modernes soit de briques, soit d'anneaux de Raschig et tous autres concurrents. Il s'agit en somme de diviser un écoulement de liquide en fines gouttelettes pour assurer le contact avec les gaz dont le courant entoure ces gouttelettes.

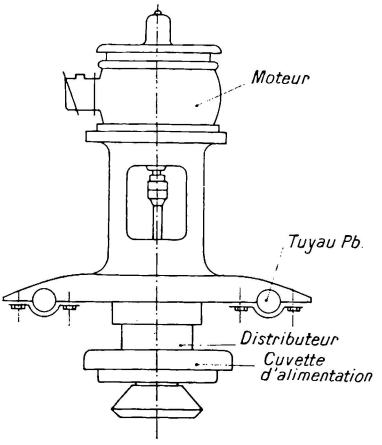


FIG. VII-16.
Turbo-disperseur Gaillard.

Mais quoi de mieux alors que de pulvériser ou atomiser le liquide dans le courant? Il faut pour cela des pressions assez élevées ; quand le liquide s'y prête mal, il reste un dispositif, englobant à la fois la pompe et le pulvérisateur, celui du *turbo-disperseur* (par exemple tours Gaillard pour la concentration de H_2SO_4 et pour les Glover) dans lequel un mouvement mécanique disperse le liquide (fig. 16).

La difficulté était de mettre en pression l'acide sulfurique qui, comme certains liquides chimiques, s'adapte mal aux pompes à haute pression. Ce dispositif, entre 1915 et 1918, a bouleversé la méthode de concentration de H_2SO_4 en portant la production des colonnes de 5 à 60 t/j. Il est encore utilisé pour les Glover.

D. — LES APPAREILS DE DISTILLATION

C'est aux problèmes résumés ci-dessus que se rattachent toutes les questions de la distillation des alcools et de la concentration des jus de sucrerie, deux des industries les plus anciennes de la chimie organique. La distillation a d'ailleurs bien d'autres applications dans l'industrie récente par catalyse et synthèse.

Distillation.

Primitivement résolue par l'alambic, encore utilisé à l'échelle artisanale, la *distillation des alcools* est entrée dans la phase de la grande industrie avec la production intensive des alcools de grains, de betteraves, de pommes de terre, etc. La présence dans ceux-ci d'alcools supé-

rieurs (en quantité trop importante pour ne pas obliger à les séparer) a conduit à la condensation fractionnée, mais l'existence de mélanges

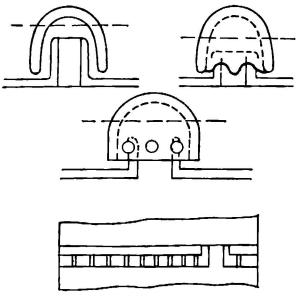


FIG. VII-17.
Colonne à plateaux (schéma).

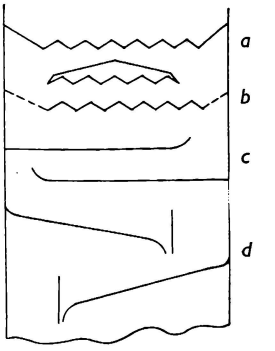


FIG. VII-18.
Variantes de colonnes.

azéotropiques a nécessité des dispositifs compliqués. Le condenseur (qui ne se distingue de l'évaporateur que par le fait d'admettre un liquide froid, au lieu de vapeur, dans le faisceau tubulaire) fournit un liquide plus riche en éthylique, plus pauvre en alcools supérieurs, mais encore insuffisamment séparé.

La tendance à la marche continue a amené à combiner la colonne de rectification avec le condenseur.

La figure 17 indique schématiquement la disposition de la colonne à plateaux avec calottes de divers types, et la figure 18 celle des colonnes à ruissellement avec les diverses variantes *a*, *b*, *c*, *d*, comportant divers modes de plateaux perforés, que l'on retrouve clichée suivant le mode de Gazagne. La figure 19 reproduit le schéma de la colonne Kubierschky. Pour éviter un trop grand développement en hauteur, Lepage Urbain dispose deux colonnes successives (voir fig. 20 et 21). Il existe aussi des colonnes, remplies d'anneaux Raschig ou de spires Brégeat ou même vides, avec un disperseur de liquide tel que l'émulseur Barbet (voir plus loin).

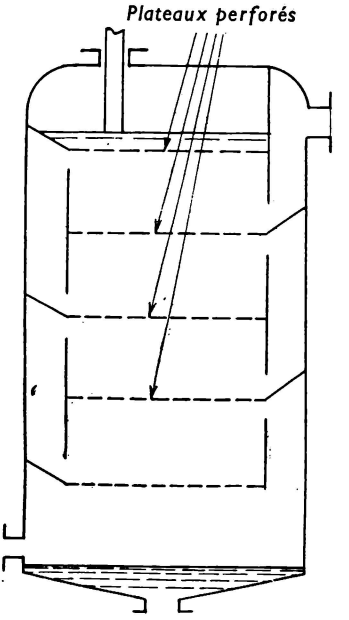
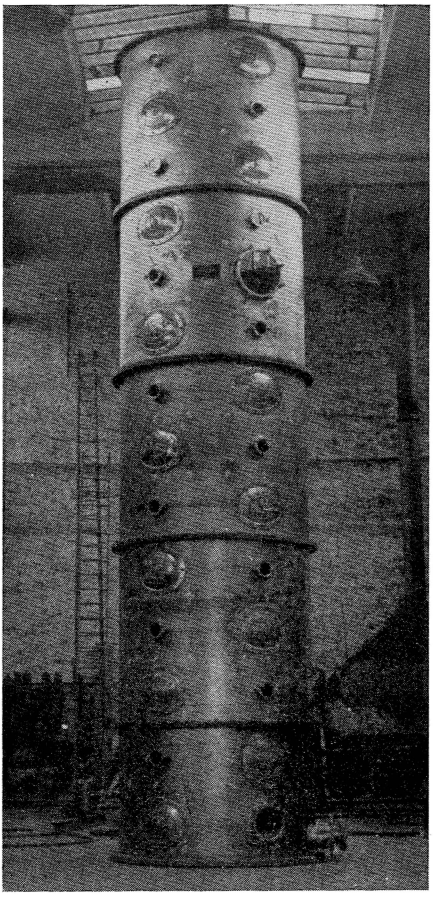


FIG. VII-19.
Schéma Kubierschky.

En pratique, on est conduit à constituer des ensembles de colonnes et de condenseurs, permettant d'obtenir des liquides très rectifiés (sans pertes, car on ne saurait jeter ceux où se sont concentrés les alcools butyrique, amylique, etc.) en évitant le plus possible les *entraînements* de gouttelettes de liquide impur (vitesse limitée à 10 ou 15 m/mn au grand maximum dans les fentes de contact).



(Cliché Lepage Urbain.)

FIG. VII-20. — Colonne Lepage Urbain.

Il faut aussi économiser la chaleur, d'où les circuits fermés de vapeur de chauffage et les systèmes dits à double ou triple effet dont nous avons parlé précédemment.

Une colonne se fait généralement en fonte ou en cuivre rouge (parfois en aluminium ou en grès) et en principe se compose d'un soubassement, un tronçon de sortie des vinasses, une série de plateaux à calottes, une chambre à vapeur, un chapiteau.

Cet ensemble, dont les joints des plateaux sont tournés (cas de colonne en fonte), est relié par quatre tirants assurant la liaison parfaite de tous les éléments entre eux. Le chauffage se trouve à la base de la colonne et est réglé par un régulateur de vapeur (R_1). Le vin, venant du bac à vin, entre dans la colonne à la partie supérieure, après s'être échauffé dans le chauffe-vin (V) et, descendant de plateau en plateau, s'épuise en même temps que les vapeurs s'enrichissent au fur et à mesure qu'elles gagnent le haut de la colonne, passant au chauffe-vin où elles se condensent partiellement au contact du vin froid ; une portion des fractions condensées rétrograde dans certains cas à la colonne, tandis que les fractions non condensées passent au réfrigérant (R_2), s'y condensent et arrivent enfin à l'éprouvette (E) (fig. 22).

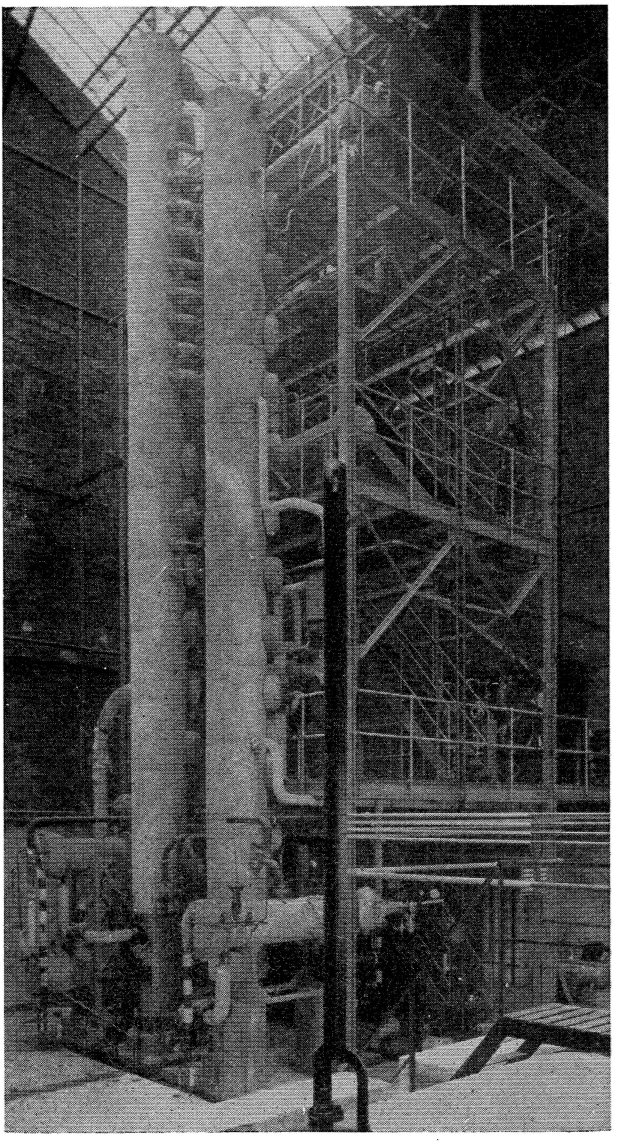
Pour mettre en marche une colonne à distiller, on commence par y mettre de l'eau chaude que l'on fait arriver par la partie supérieure, à

travers le chauffe-vin, jusqu'à ce que la chaudière — ou le soubassement de la colonne — en renferme assez pour couvrir l'organe de chauffage, barboteur ou serpentin.

On ouvre d'abord le robinet de purge des eaux condensées, puis doucement la valve ou le robinet de vapeur, de façon à éviter les claquements dans les tuyautages ; on porte alors le liquide à l'ébullition. La vapeur monte de plateau en plateau, qu'elle échauffe successivement, arrive au chauffe-vin où elle se condense en échauffant le liquide qu'il renferme, et coule à l'éprouvette.

A ce moment, on peut alimenter en vin froid qui déplacera peu à peu l'eau chaude et sera à bonne température en arrivant dans la colonne.

On attend donc l'arrivée du distillat à l'éprouvette pour alimenter en vin froid : si en effet, pendant que la colonne est chaude et remplie de vapeur, on faisait arriver par le haut un liquide froid, il y aurait condensation brusque d'une grande quantité de vapeur ; il en résulterait un vide



(Cliché Lepage Urbain.)

FIG. VII-21. — Double colonne.

et la pression atmosphérique pourrait aplatir la colonne, surtout si celle-ci est en cuivre. Cet accident se produisait autrefois très souvent. Pour l'éviter, on a muni les appareils de petites soupapes, dites reniflards, qui livrent passage à l'air dès qu'une dépression se produit dans l'appareil. Mais le reniflard peut mal fonctionner, et en tous cas il importe de ne pas faire arriver de liquide froid dans la colonne pour ne pas déranger son fonctionnement. La décharge brusque de plusieurs plateaux dans les plateaux placés plus bas emplirait ceux-ci complètement de liquide, et ces plateaux engorgés arrêteraient la circulation de la vapeur, et par suite le coulage à l'éprouvette ; les ouvriers disent en ce cas que la colonne est « noyée ».

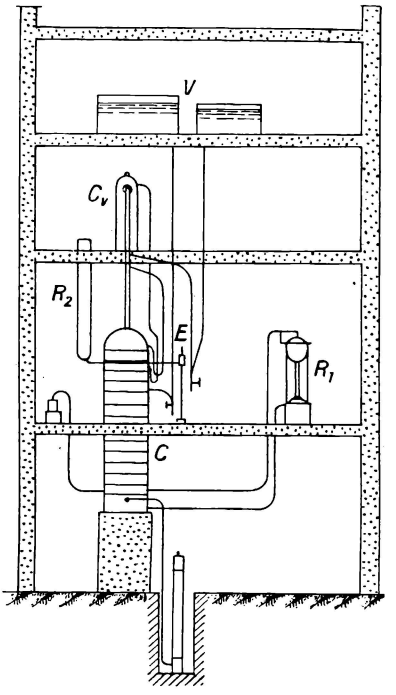


FIG. VII-22. — Colonne à distiller.

On évite ces accidents en faisant arriver le liquide aussi chaud que possible dans la colonne. Nous avons vu que c'est d'ailleurs une condition à réaliser pour avoir une dépense de vapeur aussi réduite que possible.

Pour la conduite d'une colonne à distiller, l'ouvrier n'a à régler que l'alimentation en vin et l'admission de la vapeur, quand il n'y a pas de régulateur de vapeur. Pour régler cette admission, on observe le manomètre qui indique la pression dans la chaudière ou dans le soubassement de la colonne. La pression nécessaire varie suivant le travail à effectuer, c'est-à-dire suivant le volume de moût à distiller par heure. Elle est ordinairement de 1,20 m d'eau, et il est à recommander de ne pas dépasser cette valeur.

Rectification.

Inutile d'insister sur le rectificateur discontinu.

Nous décrivons seulement le rectificateur continu de la même figure 23-2.

L'appareil comprend d'abord un épurateur (*E*) de produits de tête, composé d'une colonne à plateaux surmontée d'un tronçon de concentration qui débarrasse les flegmes de la presque totalité des mauvais goûts de tête ; puis une colonne rectificatrice (*R*) proprement dite, dans laquelle

l'alcool, encore mélangé aux produits de tête qui ont échappé à la première épuration, se sépare des produits de queue et de l'eau.

Les flegmes bruts sont introduits dans l'épurateur après avoir été chauffés dans un récupérateur (R') par les eaux chaudes épuisées qui sortent du rectificateur proprement dit ; ils descendent de plateau en plateau jusqu'au bas de l'appareil, en rencontrant un courant ascendant de vapeur produit par le chauffage du bas de l'appareil. Ce courant de

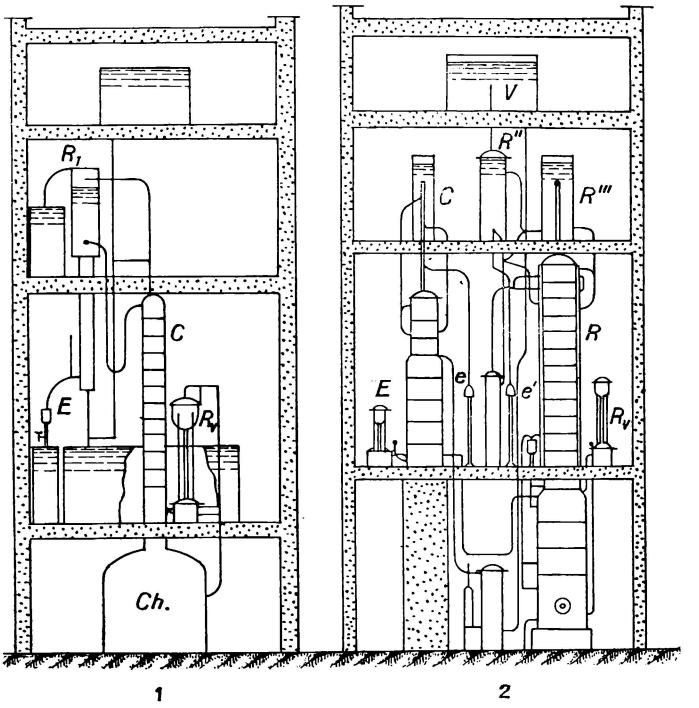


Fig. VII-23. — Schéma de rectificateurs (*d'après* Pingris).
1 : discontinu ; 2 : continu.

vapeur volatilise et entraîne les éthers qui, lavés et concentrés par la rétrogradation du condensateur (C) de l'épurateur, passent au réfrigérant et, de là, à l'éprouvette des éthers (e). Les flegmes ainsi épurés passent alors dans la colonne de rectification, descendent de plateau en plateau en s'épuisant, tandis que les produits montent dans le haut de l'appareil où ils continuent à se classer par suite de la rétrogradation produite par le condensateur. Dans le haut se trouve l'alcool concentré, mélangé aux éthers qui ont échappé à l'action de l'épurateur. Les vapeurs non condensées par le condenseur passent alors dans le réfrigérant des têtes (R''), s'y condensent et coulent à l'éprouvette des têtes (e'), tandis qu'une partie revient à la rectification au-dessous de la prise de pasteurisé.

L'alcool pur, pris au sommet de la rectificatrice, est dirigé sur le réfrigérant de pasteurisé où il se condense et coule à son éprouvette. Les huiles et produits de queue sont extraits dans la colonne de rectification, dans la zone où ils sont concentrés, au moyen de robinets qui en règlent le coulage. Ils sont condensés dans un réfrigérant à serpentins et coulent à une éprouvette spéciale (*e''*).

Les huiles peuvent être ensuite reprises par laveur, concentreur et décanteur.

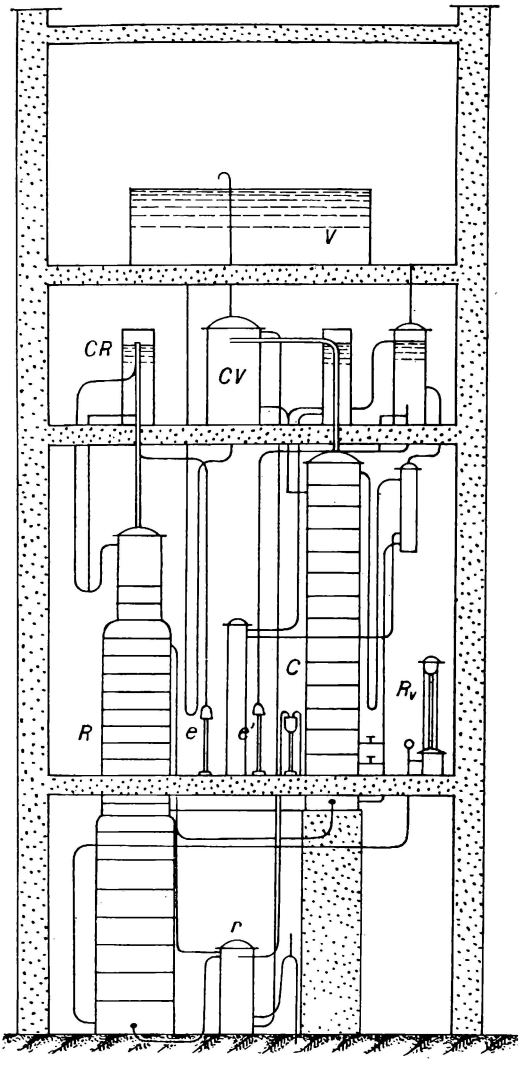


FIG. VII-24. — Rectification directe (syst. Pingris).

Rectification directe. — Les résultats obtenus par la rectification continue des flegmes ont incité à rechercher s'il n'était pas possible d'obtenir cette classification du premier jet, c'est-à-dire la séparation des impuretés et de l'alcool bon goût, en opérant dans un appareil similaire, mais approprié au nouveau but poursuivi, le moût fermenté étant pris directement à la cuverie en fin de fermentation et introduit dans l'appareil au même titre que l'est le flegme dans un continu.

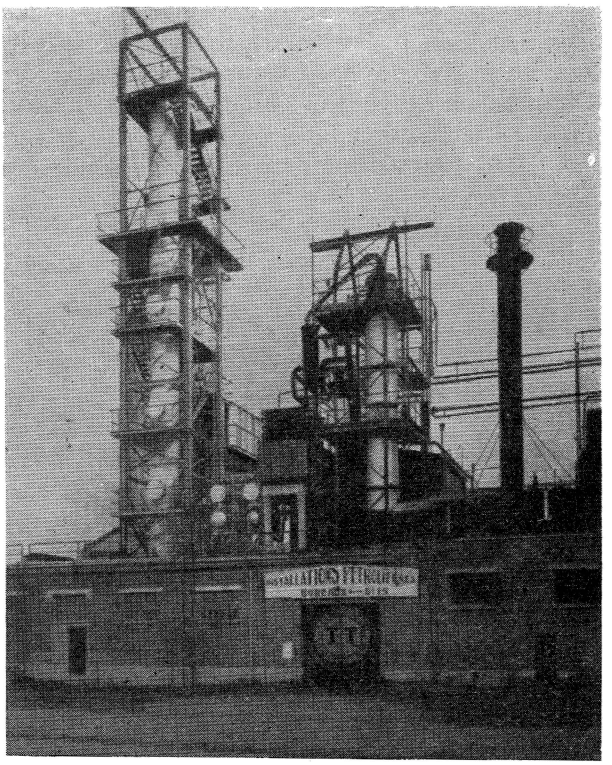
En somme, le vin fermenté n'est qu'un flegme à très bas degré, et il suffit donc de modifier le continu et de lui adjoindre, en quantité convenable, la partie réservée à la distillation (fig. 24).

L'appareil se compose d'une colonne à distiller (*C*) dans laquelle le vin, préablalement chauffé par le chauffe-vin (*CV*) et le récupérateur (*r*) de chaleur, est introduit dans la colonne à la partie supérieure des tronçons d'épuration. Tandis qu'il descend de plateau en plateau pour arriver

épuisé au bas de la colonne, les vapeurs montent en sens inverse, s'enrichissent au fur et à mesure, et, chargées des alcools supérieurs, passent au bas de la rectificatrice (*R*).

Les produits de tête, plus légers, se concentrent à la partie supérieure et leurs vapeurs se dirigent vers le condenseur réfrigérant (*CR*).

Dès lors, le fonctionnement de l'appareil est semblable à celui du continu précédemment décrit.



(*Cliché Barbet.*)

Fig. VII-25. — Rectification d'essence (syst. Barbet).

La rectification des essences, dans l'industrie pétrolière, se fait suivant les mêmes principes et dans des appareils analogues (fig. 25).

Enfin, nous le répétons, la sucrerie opère de la même façon la concentration des jus et le raffinage.

Rattachons encore à cette étude la question de l'alcool absolu ou anhydre. L'existence d'un mélange azéotropique empêche d'obtenir par distillation simple l'alcool éthylique exempt d'eau. Il faut donc disposer d'un liquide entraîneur et utiliser des procédés analogues à ceux de la récupération des solvants dont il sera parlé plus loin.

Concentration.

Les appareils à concentrer l'acide sulfurique, Kessler ou Duron (le premier en volvic, le second en acier inoxydable, mais à peu près identiques par ailleurs) sont au fond des colonnes de distillation à 4 ou 6 plateaux surmontant un « saturex », avec un gazogène pour produire les gaz chauds, un réfrigérant à serpentin d'eau pour refroidir l'acide sortant (1) et un condenseur à coke traitant, plus ou moins bien, les gaz résiduaires.

Les plateaux sont percés d'orifices à rebord fermés par une calotte à échancrures (en porcelaine, silice fondue ou acier inoxydable), forçant les gaz à barboter dans le liquide qui s'écoule de haut en bas et tombe, en fin de compte, dans la vaste cuvette du saturex. Dans celui-ci, les gaz les plus chauds (le contact est méthodique) lèchent une dernière fois le

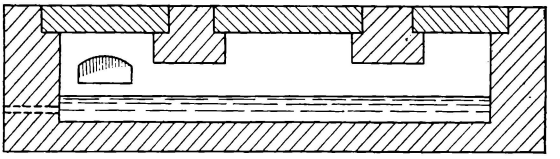


FIG. VII-26. — Saturex Kessler.

liquide (des cloisons incomplètes, sortes de nervures de la voûte, rendent le contact plus étroit) (voir fig. 17 du présent chapitre et fig. 26).

Partant de 53° Baumé (ou 60), on arrive facilement à du 66° titrant 92 à 95 % d'acide. Les plus gros appareils donnaient 10 t par jour (5 plateaux de 2 m² et 1 saturex de 5 m × 2 m, hauteur totale 3-3,5 m) et 20 t avec des gazogènes continus.

A ces ensembles, Gaillard substituait une tour vide, avec un turbodisperseur dans le haut (voir fig. 18 du présent chapitre).

Ces méthodes eurent un grand succès en 1914-1918 où les appareils de contact étaient encore rares. Elles retrouvent une certaine vogue dans des usines de chimie organique qui usent d'oléum et récupèrent de l'acide dilué (fabrication de l'alcool par l'éthylène, par exemple).

E. — SÉPARATION DES LIQUIDES ET DES GAZ

Le problème de la séparation gaz-liquide se présente en général simplement, comme pour les mélanges solides-gaz, puisque la densité est très différente. Mais il y a des cas compliqués, par exemple quand se pose accessoirement une des conditions suivantes :

(1) Dans une bonne technique, l'acide sortant chaud devrait réchauffer par un échangeur l'acide entrant froid.

1° obtenir le gaz pur lorsque le liquide est volatil ;
2° obtenir le liquide pur lorsque le gaz est soluble ;
3° la température du mélange est telle que le liquide est en vapeur ;
4° le liquide est à l'état de fines particules (état vésiculaire).

Dans les trois premiers cas, la ressource sera presque toujours de faire varier la température le plus possible : par refroidissement on diminuera la tension de vapeur du liquide et, inversement, on abaissera par le réchauffage la solubilité du gaz. Le problème du réchauffage est à peu près celui de l'évaporateur : nous n'y reviendrons pas.

Le refroidissement nous amène au problème des *serpentins*. Il faut qu'un serpentin plongé dans un réfrigérant soit de faible section pour que la surface de contact soit grande ; en outre, il faut choisir une matière ayant un bon coefficient de transmission ; enfin que cette matière soit inaltérable. En général, ces trois conditions sont difficiles à accorder.

L'acier est le meilleur marché, mais souvent attaquable. Le cuivre et l'inox, parfois peu attaqués et bons conducteurs de la chaleur, le plomb, moins avantageux à ce dernier point de vue, mais presque toujours peu altérable, sont plus coûteux ; pour certaines spécialités, on peut essayer le grès (moins conducteur encore que le plomb, mais plus inaltérable et très fragile) ou la silice fondue (de coefficient faible aussi, mais moins cassante que le grès et susceptible d'être réparée par soudure autogène).

Pour refroidir ces serpentins, deux procédés sont à envisager : immersion et arrosage. Dans ce dernier, on profite en outre d'un phénomène d'évaporation qui absorbe un supplément de chaleur par production de vapeur (quand il s'agit d'eau, bien entendu, qui ne coûte pas cher). Pour de forts refroidissements, on emploiera les saumures frigorifiques ou des courants d'air calculés en conséquence.

Après refroidissement (ou s'il y a lieu sans refroidissement), on passera aux séparateurs proprement dits.

Quand le liquide est en suspension, on se rapproche du problème de séparation solides-gaz : *système Pelouze* des usines à gaz, caisses à coke ou tours analogues, et, depuis quelque temps, *procédé Cottrell* (gaz des concentrations de H_2SO_4) ; on utilisera dans ce dernier cas, une électrode de plomb en plaques et un fil, de section cruciforme en plomb antimonieux, sous tension de 30 000 V continu, ou redressé (consommation environ 2 ch pour 20 t de H_2SO_4 par 24 h, rendement de 99 % sans refroidissement, d'où acide plus concentré). On peut appliquer aussi cet appareillage à la récupération des vapeurs nitreuses sous forme de nitrate d'ammoniaque (voir usine d'Arlington, New Jersey). Dans la fabrication de l'acide sulfurique de contact, nous retrouverons ce dispositif sous le nom de *Cottrell humide* (chap. IX).

RÉCUPÉRATION DES SOLVANTS

Le problème consiste à séparer un liquide fortement volatil, donc jusqu'à un certain point assimilable à un gaz, d'avec un liquide plus stable.

En fait, il se pose principalement pour la benzine, matière de très grande valeur, fréquemment utilisée comme dissolvant, dans certaines industries, au cours de phases intermédiaires de la fabrication. Elle ne s'incorpore pas au produit, il faut donc chercher à l'utiliser indéfiniment. Il en a été de même pendant la guerre dans les poudreries pour l'acétone, l'éther et l'alcool. S'emploie également pour le trichloréthylène.

Le problème du débenzolage du gaz d'éclairage est analogue, puisqu'il s'agit de récupérer le même liquide ; on y trouvera donc un appareillage en partie commun.

Première méthode.

Charbon de bois : c'est un problème de solide et gaz. L'organe essentiel est une sorte de filtre tubulaire à charbon, et la difficulté était de trouver une bonne préparation du charbon. On utilise le charbon dit *activé* (Urbain et Bayer), c'est-à-dire brûlé par l'oxygène de la vapeur d'eau à température élevée, combustion arrêtée avant d'être complète. C'est H qui brûle le premier et la teneur en H, caractéristique du degré d'activation, est très faible (au lieu de 2 % normal, on tombe à 0,8 ou même 0,05 %). Ensuite c'est un problème d'équilibre, où interviennent la concentration du benzol et la température.

L'appareillage répond au schéma suivant : après un préabsorbeur à charbon ordinaire, pour retenir la naphtaline, le mélange gazeux passe dans le filtre ; un jet de vapeur chasse ensuite la benzine et un réfrigérant condense le mélange benzine-eau qui se sépare de lui-même dans le bac récepteur (fig. 27).

L'ensemble se construit en tôle pour les récipients, avec des faisceaux tubulaires en tubes d'acier pour contenir le charbon activé.

Deuxième méthode, dite méthode Brégeat, par lavage.

La difficulté était ici de trouver un bon liquide laveur, entraînant bien la benzine et s'en séparant facilement.

Rappelons d'abord que le benzol à séparer comporte :

1° Benzène, bouillant à 80,3°C.

2° Toluène, bouillant à 110°C.

3° Xylène, cumène, etc... qu'on peut perdre.

On a essayé avec un succès de plus en plus marqué :

1° d'abord les huiles de goudron de houille ;

2° puis les huiles lourdes de pétrole qui absorbaient 1,5 à 3 % de benzol ;

3° les huiles de goudron de hauts fourneaux ;

4° enfin, le tétrahydrure de naphtalène ou *tétraline*, absorbant 6 à 10 % y compris les parties lourdes, d'où une absorption plus complète et avec trois fois moins de liquide à manipuler. Par suite, économie de

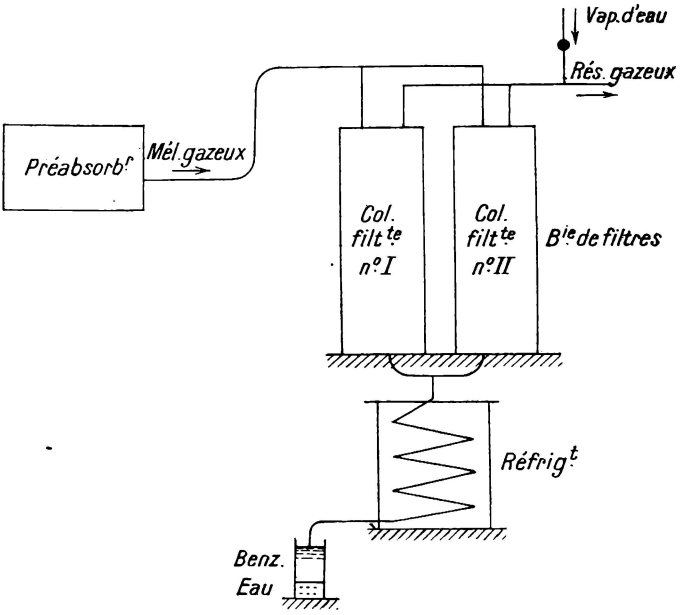


FIG. VII-27. — Récupération de solvants. Méthode au charbon activé.

place, de force motrice, meilleur prix de revient, appareillage moins coûteux.

Cette méthode exige une combinaison de plusieurs épurateurs, colonnes d'absorption, évaporateurs, réfrigérants, etc... C'est un des cas, où, comme nous l'avons annoncé, nous rencontrons le problème des ensembles. Nous appelons ainsi une série d'organes inséparables qui concourent tous, par leur action simultanée dans le temps et successive dans l'ordre d'un courant gazeux ou liquide, à une même opération chimique. Les éléments en sont ceux décrits aux divers chapitres précédents : encore faut-il les réunir judicieusement.

L'opération se divise en trois : absorption, désessenciement, rectification (fig. 28).

Le premier groupe, après un épurateur à naphtaline et goudron, se compose de colonnes d'absorption où l'absorbant coule à partir des cuves supérieures et sort essencié à la base tandis que les vapeurs débenzolées s'échappent. Ce sont en somme des tours.

Le deuxième comporte un évaporateur à plateau, suivi d'une colonne et d'un condensateur à eau. Le liquide sortant par le bas de l'évaporateur va à un réfrigérant, par l'intermédiaire d'un échangeur de température dont le but est de récupérer une grande partie des calories du liquide absorbant chaud (qui achèvera de les perdre au réfrigérant). C'est le mélange arrivant, destiné à être chauffé dans l'évaporateur, qui absorbe

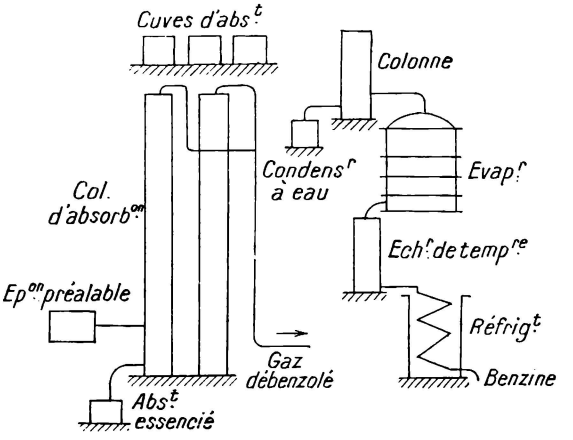


Fig. VII-28. — Flow-sheet. Récupération solvants (système Brégeat).
1re phase : débenzolage ; 2e phase : récupération benzine.

ces calories au passage dans l'échangeur. Il y a là une récupération du sous-produit chaleur qui n'est pas moins précieux que les sous-produits matériels et que le chimiste doit économiser au même titre. Le succès d'une méthode chimique peut parfaitement être conditionné, dans la pratique, par une précaution de ce genre, car l'industriel ne cherche pas tant à économiser une matière qu'à économiser de l'argent, et il ne faut pas s'attacher à des récupérations qui coûteraient leur poids d'or.

La rectification est appareillée d'une façon analogue.

Les tours, en tôle, formées de viroles rivées, ont de 1,50 à 2 m de diamètre et 7 à 8 m de haut. Pour 60 m/h, récupérant 1,2 kg de benzol à l'heure, avec un stock de 170 kg de tétraline, il faut deux tours, dont la résistance au mouvement du fluide gazeux est de 110 mm de colonne d'eau. On ne constate aucune perte de tétraline. Elles sont garnies de claies en bois ou mieux de spires Brégeat. La température des gaz est sensiblement la même à l'entrée qu'à la sortie. Celle de la tétraline tend à s'abaisser par la réaction. A remarquer que la viscosité de ce liquide

est indépendante de la température et qu'il ne se charge pas d'eau au cours de la réaction.

L'évaporateur est du type à plateau, circulaire ou carré, à peu près de mêmes dimensions en plan que les tours, mais moins haut. Les plus récents ont 3 à 4 plateaux de 1 à 1,50 m, l'ensemble se complète par des pompes et ventilateurs.

Cette méthode tend à se répandre en Allemagne, ce qui, pour une méthode française, est un succès marqué.

Sa conception thermodynamique n'est pas inférieure à sa conception chimique.

Troisième méthode. Laveurs centrifuges.

Résultats encore incertains. Ce sont des espèces de ventilateurs où les pales projettent dans le courant gazeux des masses du solvant. Celles-ci tendent à prendre la forme de gouttes ; elles se rassemblent ensuite, mais il faut lutter contre la tendance des plus fines à prendre l'état dit vésiculaire, ce qui empêcherait leur captation ultérieure.

CHAPITRE VIII

MATÉRIEL POUR LES PHASES SOLIDE ET GAZEUSE EN PRÉSENCE L'UNE DE L'AUTRE

Nous ne parlerons pas des organes de préparation qui sont en général séparés et se retrouvent par conséquent semblables à eux-mêmes pour la phase solide d'une part, la phase gazeuse d'autre part.

Étudions donc à présent les organes de réaction.

A. — ORGANES DE RÉACTION

Nous pouvons les classer en trois catégories, répondant aux trois problèmes suivants :

1° Réunir et faire réagir réciproquement un gaz et un solide.

2° Faire dégager un gaz d'un solide.

3° Le plus souvent, même dans le premier cas, la réaction donnera naissance à un composé gazeux, et le problème consistera alors à faire réagir un gaz sur un solide en provoquant le dégagement d'un gaz.

Nous insisterons peu sur certains matériels spéciaux utilisés seulement dans des industries, telles que la métallurgie ou le gaz d'éclairage, évidemment chimiques, mais qui, par leur importance, se sont créé une technique autonome.

Action réciproque gaz-solide.

Pour le premier cas, nous prendrons comme exemple la réaction de l'oxygène de l'air sur un corps oxydable sans émission de gaz.

Nous reporterons à un autre chapitre la réaction de deux gaz entre eux sous l'influence d'un catalyseur solide, puisque dans ce cas la phase solide est en quantité très minime.

On peut imaginer des réactions analogues où l'hydrogène, le chlore, etc.

auraient à agir sur un corps solide ; mais jusqu'ici la pratique industrielle n'en a présenté que peu d'exemples.

Nous nous limiterons au cas où l'oxygène doit être absorbé par la masse solide, c'est-à-dire à l'étude du four à oxyder. Comme les oxydes, en particulier les oxydes métalliques, sont fréquents dans la nature, ce problème se pose assez rarement dans l'industrie ; il n'a donc qu'un intérêt de principe. Exemple : four à oxyder le Cu, en vue de fabriquer SO_4Cu. On applique l'un des dispositifs que nous verrons plus loin, four à dalles ou four rotatif.

Dégagement d'un gaz hors d'une phase solide.

Le second problème peut être étudié sur les cinq cas pratiques suivants : 1° fabrication de CaO à partir de CO_3Ca ; 2° distillation de la houille en vase clos ; 3° cornues à soufre (encore celui-ci est-il assez peu important, on s'est contenté d'utiliser le matériel créé pour le second) ; 4° fours à sulfate. Dans ces quatre cas, il y a action thermique seule.

5° Par l'électricité à chaud : on l'étudiera à propos des fours électriques.

Pour être complet, il faudrait citer l'effet photochimique pour l'ozone (avec des lampes à vapeur de Hg) mais il faut savoir se limiter.

Chaux et ciments. — La fabrication de la chaux comporte deux procédés, suivant qu'on désire obtenir la chaux proprement dite ou le ciment, qui est un complexe à base de chaux. Le plus ancien appareil utilisé est le four à chaux.

Fours à chaux. — Primitivement discontinu, le four à chaux s'est transformé peu à peu en une sorte de gazogène, ou fourneau vertical, plus ou moins continu. En réalité, pour amener la masse $CO_3Ca + C$ à la température de réaction, il faut un courant d'oxygène, d'où la ressemblance encore plus accusée avec le gazogène. Par la suite, on empêche le plus possible l'arrivée d'air sous la grille. Périodiquement, soit par l'ouverture d'une porte, soit par l'abattement de la grille (disposition de la grille amovible), on fait tomber la partie inférieure de la masse. Du fait de l'allumage par le bas et du chargement par le haut, la réaction est relativement méthodique et on recueille à la partie inférieure un mélange de CaO et de scories. Ces fours sont en briques réfractaires pour le revêtement intérieur ; la grille est formée de barreaux métalliques. Leur section varie de 2 à 5 m^2 et leur hauteur, qui a une certaine importance au point de vue de l'activité de la réaction (rapidité du dégagement gazeux), varie de 5 à 15 m. Le dégagement comprend une forte proportion de CO.

Fours tournants. — Dans les usines à ciment modernes, on utilise plutôt les fours tournants, cylindres métalliques de 2 à 5 m de diamètre, revêtus intérieurement de briques réfractaires, où le mélange suit, par gravité et rotation, un parcours continu avec brassage énergique. En réalité, la réaction s'effectue surtout entre CO_3Ca et CO.

Ces fours, qui ont 20 à 30 et même 50 m de long et sont d'un poids très élevé, ne peuvent tourner que très lentement et malgré cela absorbent une puissance considérable. Le mouvement gazeux y est assuré par des ventilateurs qui exigent eux aussi de la puissance.

Le four tournant est souvent combiné avec le gazogène ; aucune combustion ne se produit alors dans le four proprement dit, la réaction ayant lieu entre le corps solide et les produits de la combustion préalablement effectuée. Quand on chauffe au mazout, méthode de plus en plus répandue, le gazogène est réduit à sa plus simple expression.

Le briquetage intérieur pose des problèmes difficiles ; il s'use assez vite tant par frottement que par attaque.

Nous retrouverons plus loin le four tournant qui extérieurement a l'aspect de la figure VI-31.

Cornues à gaz. — La distillation de la houille en vase clos, objet de la très ancienne industrie du gaz d'éclairage et de l'application plus moderne du four à coke dans la métallurgie, a donné naissance à toute une gamme de matériels dont le premier a été la cornue à gaz. C'était d'abord un cylindre de fonte à axe horizontal, pourvu de fermetures et

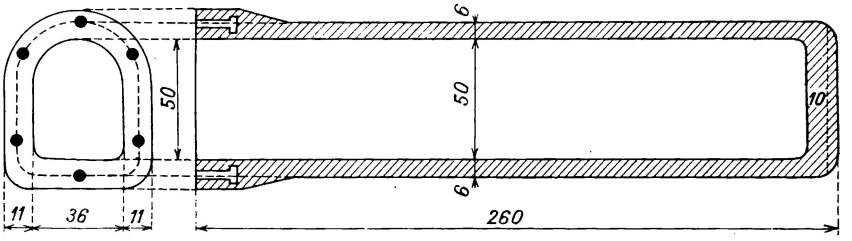
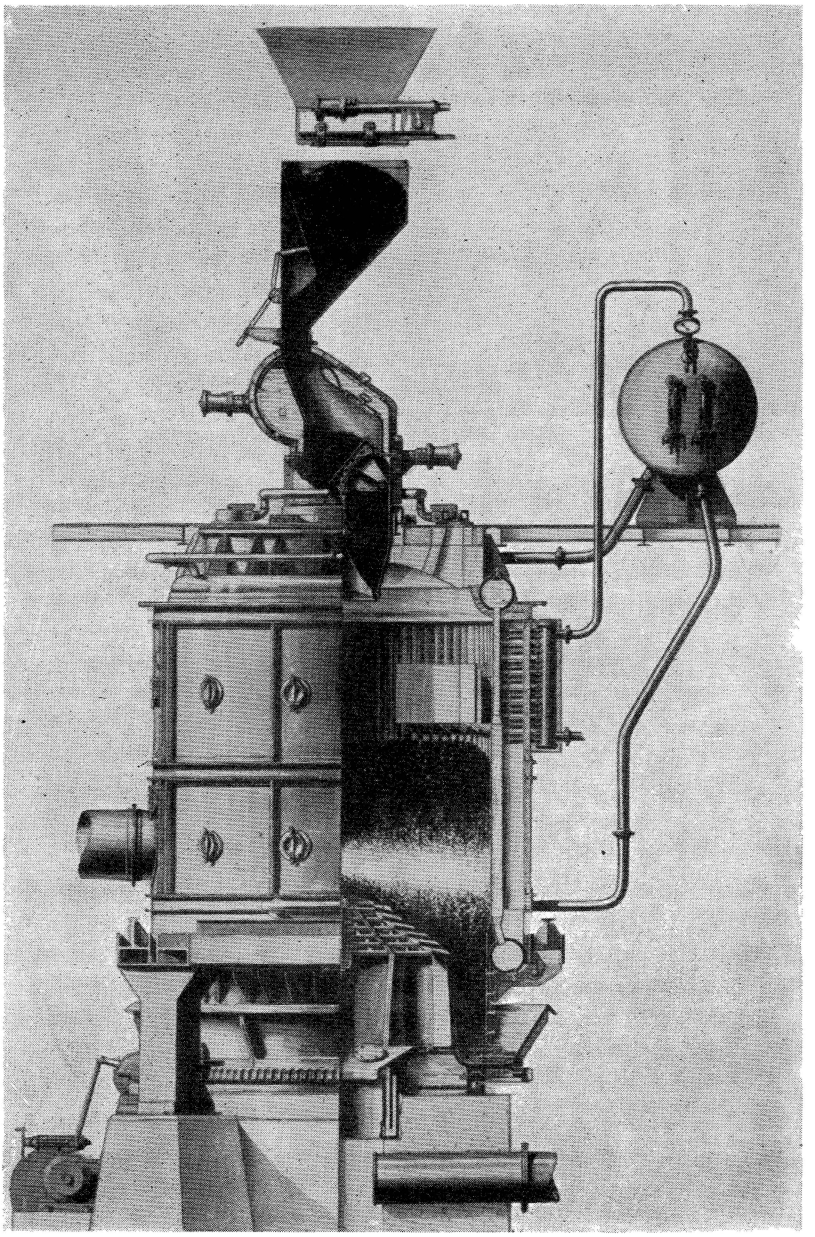


Fig. VIII-1. — Cornue à soufre (exécutée en terre réfractaire).

d'un orifice pour le dégagement du gaz, le tout placé sur un foyer (voir fig. 1). Telles sont encore les *cornues à distiller* le soufre.

Ce sont les difficultés de chargement et de déchargement, ainsi que le souci d'économiser la main-d'œuvre nécessaire pour ces opérations, qui ont le plus influencé l'évolution de ces cornues. De nos jours, le four à coke est devenu une chambre en forme de parallélépipède dont deux faces opposées sont amovibles : l'une sert au chargement et à l'entrée de la défourneuse (organe étudié au chapitre III), l'autre à l'expulsion du coke.

Le désir d'obtenir plus de continuité a poussé les chercheurs vers



(*Cliché Cie des fours.*)

FIG. VIII-2. — Gazogène Marischka.

l'application d'un dispositif de gazogène continu caractérisé par le mouvement imprimé à la masse de houille tandis que, dans la cornue et le four, cette masse reste immobile pendant l'opération.

Malheureusement, si l'on parvient à obtenir un mouvement à peu près régulier quand le charbon est sous forme de coke, comme dans le haut fourneau, ce n'est plus possible pour la houille et, comme il s'agit précisément de fabriquer du coke, on tâtonne encore beaucoup. Néanmoins c'est dans ce sens qu'évoluera l'importante industrie gazière, soumise comme les autres à la tendance vers la continuité et les grosses unités. Des essais et même des réalisations partielles ont déjà eu lieu, entre autres dans les nouvelles usines à gaz autrichiennes et allemandes (fig. 2).

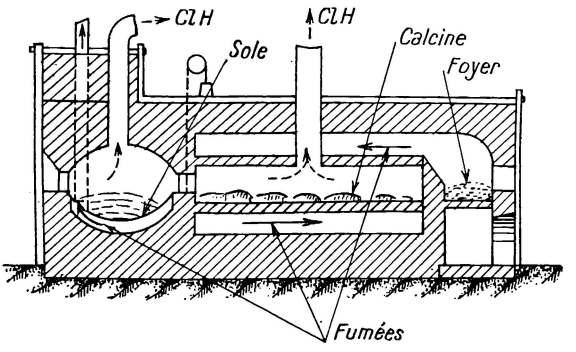


FIG. VIII-3. — Four à sulfate.

Fours à sulfate. — Il s'agit de la production de ClH par les méthodes classiques : une cuvette en fonte, chauffée par les gaz d'un foyer, contient $NaCl + H_2SO_4$. Il s'y dégage du ClH et il reste SO_4NaH que l'on fait passer, avec la pelle et le ringard, dans une deuxième cuvette, chauffée par le dispositif bien connu du « four à réverbère » (fig. 3).

Action d'un gaz sur un solide.

Nous abordons maintenant le troisième problème, action d'un gaz (généralement l'air) sur un solide avec dégagement d'un troisième gaz, généralement CO ou CO_2 ou SO_2. Cependant, le premier gaz peut être ClH et le deuxième Cl (procédés Deacon et Weldon où la nature particulière des corps en réaction oblige à choisir des matériaux très spéciaux, principalement la lave de Volvic).

Le Weldon a presque disparu, mais le Deacon est encore employé et se rapproche d'une réaction catalytique par la présence du chlorure cuivreux ; après réchauffage, on maintient à 450°C, dans un cylindre en fonte, ClH et H_2O avec du sulfate de cuivre, et on recueille, en vue de la séparation et de la condensation, un mélange de Cl, ClH et H_2O. C'est là que le Volvic intervient.

Gazogènes. — Après avoir été longtemps conçus comme fours à gaz ou fours à coke, des gazogènes spéciaux tels que le Winkler et le

Lurgi ont été construits pour les besoins propres de l'industrie chimique. Dans le premier, la vapeur est envoyée dans la couche de combustible pulvérisé, qu'elle maintient en turbulence en même temps que l'oxygène primaire (une arrivée secondaire de ce gaz a lieu au-dessus). Le second opère sous pression. Nous les retrouverons au chapitre X.

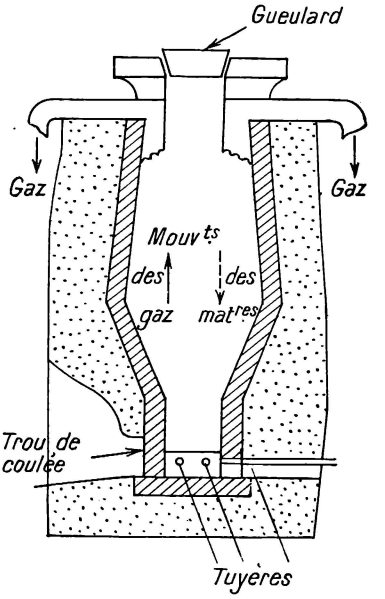


FIG. VIII-4. — Haut fourneau.

Fours de grillage : description de divers fours anciens. — Laissant de côté ces deux cas très spéciaux, nous arrivons aux différents *fours de grillage.*

L'un des plus anciens et des plus connus est le *haut fourneau*, constitué par une cuve verticale, cylindrique à sa partie supérieure, tronconique vers le bas, chargée par le haut de couches alternées des divers éléments solides à faire réagir ; il est soufflé dans le bas par de puissantes tuyères qui alimentent en gaz la réaction. La masse descend en se transformant, les plus hautes températures étant réalisées à la base où l'enveloppe réfractaire est refroidie par une circulation d'eau (fig. 4).

On y atteint aujourd'hui 200 et même 400 t de fonte par jour, hauteur de 15 à 30 m, diamètre allant à 20 m.

Le choix des réfractaires est de première importance.

Le dispositif de la cuve à circulation d'eau a été repris isolément et a donné naissance au *water-jacket*, four dans lequel il n'y a plus que cette partie du haut fourneau et qui est utilisé sur une grande échelle dans la métallurgie des métaux secondaires, y compris le cuivre (fig. 5).

Le water-jacket est un exemple du principe d'économie car, même refroidie par l'eau, la cuve métallique ne fait qu'un usage assez court.

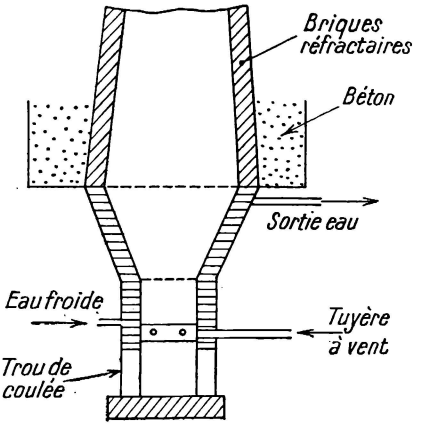


FIG. VIII-5. — Water-jacket.
L'eau est figurée par les hachures horizontales.

On emploie aussi des *fours-tunnels*, qui peuvent être construits en matériaux parfaitement réfractaires ; ils trouvent leur application quand

la combustion ne doit pas se produire dans la masse solide même, mais quand on peut envoyer des gaz de combustion CO_2 ou CO réagir sur la masse solide. Exemple : four de chloruration. La masse (mélange d'oxydes métalliques + NaCl) dégage à l'état de vapeur les chlorures volatils $ZnCl_2$, $CuCl_2$, etc. (voir fig. VI-31).

Pour le grillage de la blende et de la galène, on a employé le *four à moufle*, l'excès d'oxygène des gaz de combustion agissant sur le soufre. Mais ce métalloïde étant devenu précieux, on s'est orienté vers l'adaptation des fours à pyrite par adjonction d'un dispositif de réchauffement

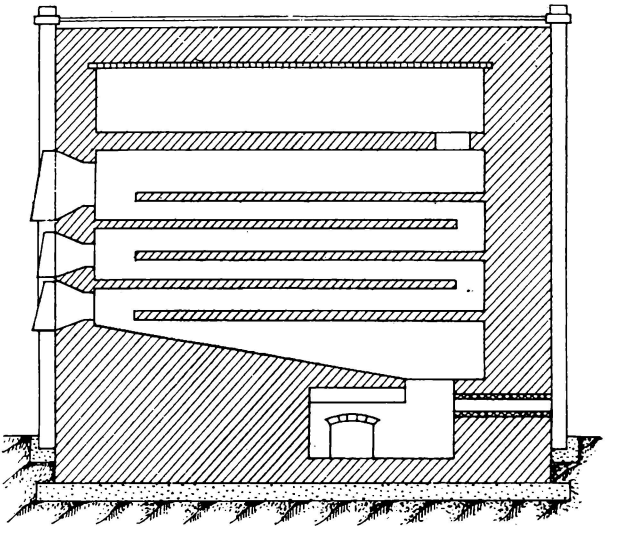


Fig. VIII-6. — Four Malétra.

extérieur à la masse à traiter. Des fours, des divers types décrits ci-après, ont été pourvus de circulations de gaz de combustion, sous les soles ou dans les parois, pour pouvoir griller la galène et surtout la blende. Un dispositif tout différent pour cette application sera décrit quatre pages plus loin.

Le four à pyrite est le type des fours à griller. On a débuté par le *four à dalles superposées*, dit four Michel Perret ou four Malétra. Ce four se compose d'une série de voûtes très surbaissées, superposées, et n'allant pas de bout en bout du four. Les unes sont légèrement en retrait de la façade, les autres du fond, et cela alternativement. On charge la pyrite sur la dalle supérieure et on l'étend au ringard. Toutes les heures, on fait tomber la couche d'un étage sur celui du dessous, opération pénible qui introduit une certaine discontinuité dans l'opération. On la compense en accouplant 12 à 24 fours ; ainsi, il y en a toujours un en ringardage et

la composition des gaz reste à peu près constante. On est limité en hauteur et en profondeur par les possibilités du travail manuel. Ces fours marchent très bien et n'ont que l'inconvénient inhérent au caractère pénible du travail. La pyrite complètement grillée tombe dans un organe de transport, les gaz s'échappent par le haut. Dimensions approximatives : hauteur, 1,5 m ; profondeur, 2,10 m ; largeur, 1 m ; capacité de grillage, 500 kg par 24 h. Ce four, entièrement construit en briques réfractaires, est représenté à la figure 6.

Fours mécaniques. — Ensuite est apparu le four vertical cylindrique à brassage mécanique, avec ses voûtes tronconiques, surbaissées, traversées par un arbre vertical en fonte, creux, où s'engagent des râteaux ou bras labourant constamment la surface des soles.

Four Herreshof. — Dans l'arbre creux, en fonte à circulation d'air, les bras, non refroidis, sont engagés dans un alvéole fermé, tenant par simple basculement

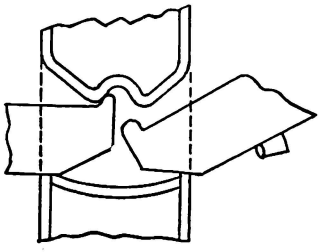


FIG. VIII-8.
Emmanchement du bras Herreshof.

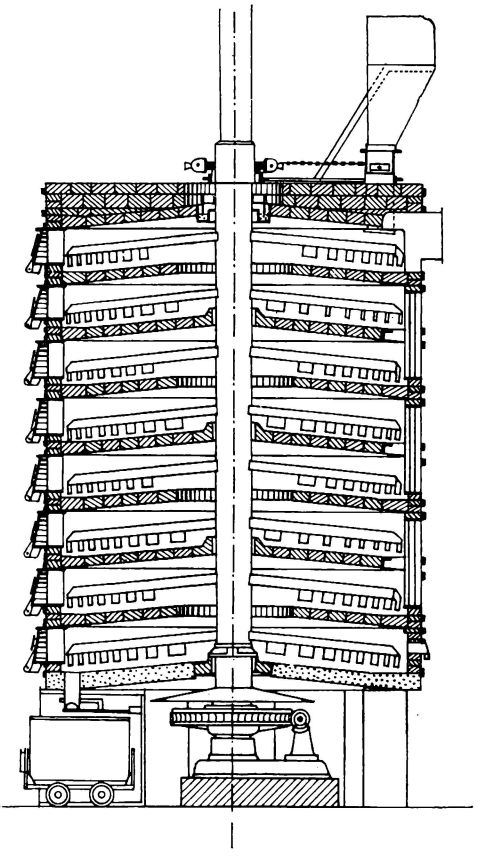


FIG. VIII-7.
Four Herreshof.

(voir fig. 7 et 8). L'arbre est porté sur roulement à billes ; types 3 t et 5 t/jour à 5 ou 7 étages. Les voûtes tiennent par cerclage, sinon elles pousseraient la paroi qui céderait, provoquant la fissuration des voûtes. Il faut un liant peu rigide pour permettre le jeu des dilatations (coulis réfractaire). Le centre de chaque voûte s'élève et s'abaisse avec la température de marche.

Four Kauffmann. — Fonctionne à circulation d'air forcé dans l'arbre. Le bras refroidi est d'une seule pièce en fonte, traverse l'arbre et est maintenu par un emmanchement horizontal (fig. 9). Ce four est en général commandé par le haut, tandis que le précédent l'est plus souvent par le bas. L'ensemble du four est chemisé en tôle.

Four Harris à deux arbres. — C'est la combinaison de deux fours analogues. La pyrite entre par le haut, au centre, gagne par une sorte de mouvement en escargot la périphérie de la première sole où elle est prise par le deuxième mécanisme, retourne au centre pour tomber sur la deuxième sole, etc. La coupe horizontale ressemble à la figure V-24 (partie gauche).

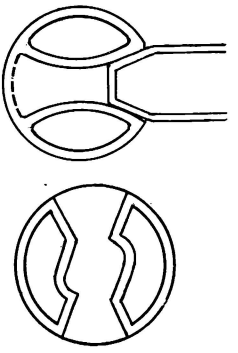


FIG. VIII-9. Emmanchement du bras Kauffmann.

Dans tous ces fours, les gaz circulent d'une façon continue par les ouvertures qui servent en même temps au passage de la pyrite; ils se chargent ainsi de poussières. L'air entre par toutes les fissures de la paroi et des ouvreaux, ménagés pour la vérification et le changement des bras ; le réglage de l'air se fait par une série d'orifices supplémentaires à la base. Un contrôle pyrométrique est à recommander.

Fours Moritz et Parent. — Dans le premier, chaque sole constitue un four indépendant, alimenté en pyrite crue par un canal descendant du haut. Les deux bras sont calculés de façon que l'un fasse rétrograder le minerai des 4/5 de la quantité dont l'autre le fait avancer, si bien que la progression est très lente (7 à 8 h) dans la dalle ; le grillage se fait ainsi complètement sur une seule dalle, il y a donc moins de poussières. L'air de refroidissement de l'arbre et du bras est envoyé sur la pyrite (fig. 10).

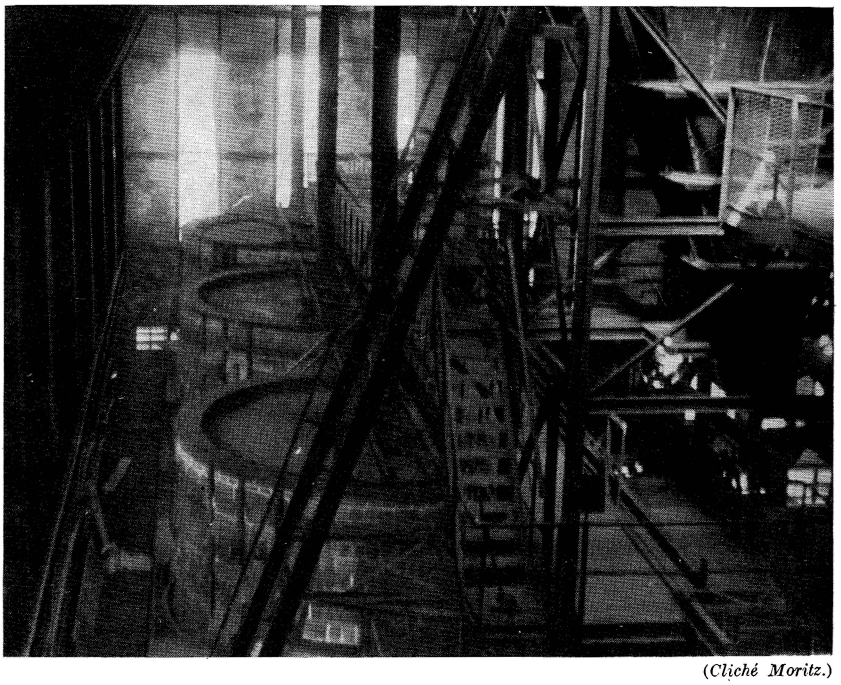
Le deuxième four est un four Herreshof à enveloppe complète en tôle, avec préséchage de la pyrite sur la voûte supérieure par l'air de l'arbre. Il a un distributeur à vis. L'air et le SO_2 passent par des orifices distincts de ceux de la pyrite.

Four Wedge. — Le *four Wedge* part du même principe, mais est de très grandes dimensions et satisfait aux tendances vers les grosses unités. Un homme peut circuler dans l'arbre, c'est pourquoi les bras peuvent être fixés par boulonnage. Diamètre : 5 à 6 m. Hauteur égale. On peut griller jusqu'à 50 t par 24 h.

Toutes les cascades de pyrite en ignition que comportent ces fours donnent lieu à des dégagements de poussières, très difficiles ensuite à séparer des gaz ; gênantes dans les chambres de plomb, elles sont into-

lérables pour le contact. (Nous avons déjà vu les efforts faits pour les éviter dans le four Moritz.) D'où les fours à soles hélicoïdales, type Bracq-Laurent.

Four Bracq-Laurent. — La sole est une énorme vis en briques, continue, ayant un diamètre de 3 à 4 m et une hauteur de 4 à 5 m. La difficulté réside dans le mécanisme. L'idée première a été un bras, « râblant » du haut



(*Cliché Moritz.*)

FIG. VIII-10. — Four Moritz.

en bas, puis décollé de la masse et remonté mécaniquement pour recommencer ensuite. En fait, on dispose plusieurs bras pour réduire à 1 ou 2 m l'amplitude de ce mouvement vertical, qui est fort compliqué.

Les appréciations sur tous ces fours varient beaucoup parce que la pyrite est un minerai assez divers. Suivant sa gangue, elle donne lieu à des scories plus ou moins collantes. D'autre part, les petits blocs se brisent pour certaines, qui donnent alors une cendre fine et beaucoup de poussière, mais en revanche un grillage correct. Dans celles qui restent en blocs, le cœur des grains est difficile à bien griller.

Four Harris à un seul arbre. — C'est un four très analogue au four Herreshof quoique de plus grand diamètre ; ses caractéristiques sont :

1° l'emploi généralisé d'aciers spéciaux, à haute résistance à la chaleur et aux agents chimiques (exemple que Moritz a, d'ailleurs, suivi) ;

2° la séparation du bras et des râteaux portés par celui-ci, qui deviennent amovibles et coulissants ;

3° la séparation très nette des passages d'air et des passages de pyrite, lesquels d'ailleurs comportent des plans inclinés pour éviter toute chute trop rapide ;

4° la possibilité, par des pièces noyées dans la paroi avec registres, de créer des courts-circuits dans le courant de gaz, ce qui limite les températures dans les étages les plus chauds en détournant par by-pass une partie du courant gazeux vers la sortie.

Grâce à la deuxième de ces particularités, le bras, très coûteux, dure très longtemps et seules sont à changer fréquemment les dents de râteau qui pèsent relativement peu.

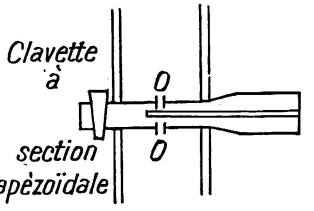


FIG. VIII-11.
Four Harris. Clavetage du bras.

Un cloisonnage oblige, à chaque étage, l'air qui parcourt l'arbre à faire un aller et retour à travers le bras (fig. 11).

Il est important de noter que, si ces fours sont connus surtout pour le grillage des pyrites, c'est parce que cette opération en nécessite des milliers dans le monde ; mais ils sont applicables et appliqués à bien d'autres grillages oxydants (récemment, usine-pilote américaine pour l'extraction de l'aluminium de l'argile). En outre, dans la fabrication du chlorure de chaux, procédé Bachman, l'action de Cl_2 sur CaO se produit dans un véritable four Herreshof.

Flash-roasting. — La pyrite peut se griller aussi par *flash-roasting*, c'est-à-dire, après pulvérisation très fine, dans un foyer en maçonnerie, au moyen d'un brûleur genre brûleur à mazout. Jusqu'à présent, on ne le fait que pour de la pyrite de flottation naturellement fine, car le broyage de ce minerai est très coûteux : dispositif Nichols-Freemann, par exemple.

La blende est parfois traitée sur des grilles mécaniques, avec un brûleur à mazout pour le premier compartiment où se fait l'allumage ; elle continue ensuite sa combustion seule, mais il faut brûler du mazout en permanence (inutile pour la pyrite). C'est le dispositif *Dweight Lloyd* qui fonctionne avec un recyclage partiel de la matière brûlée. Elle se prête aussi au flash-roasting.

Grillage au four tournant. — Lurgi a eu l'idée d'appliquer le four tournant, que nous avons décrit plus haut, au grillage de la pyrite ; les Allemands l'ont utilisé en particulier à Ludwigshafen. Il ne semble pas que les résultats aient été extraordinaires : cependant, si l'on n'est pas

trop exigeant pour la désulfuration, ce four a l'avantage de pouvoir être surchargé.

Le four rotatif a été utilisé aussi pour la production du phosphore par réduction des phosphates, mais on tend à lui préférer le four électrique.

Fluo-solide. — Les Allemands et les Américains ont mis au point, séparément, le grillage de ces minerais en couche fluidisée, c'est-à-dire maintenus en suspension dans un violent courant d'air. Il faut encore une granulométrie assez fine ; 6 mm d'après Dorr, 3 mm d'après Lurgi et Moritz qui exploitent la licence de la B. A. S. F. L'appareil se prête bien à la récupération de la chaleur dégagée.

Fours basculants. — Les fours basculants, dont le prototype est le Bessemer, sont encore très utilisés en métallurgie. Exemples :

1° les fours Tranchant, chauffage aux huiles lourdes, employés plutôt à des opérations de fusion ;

2° les fours Meker.

Dans ces fours, on atteint des températures de 7 à 800°C. Les water-jackets vont à 1 000°C.

Pour atteindre des températures plus élevées, il faut avoir recours au four électrique.

Fours électriques. — Le four électrique n'est bien souvent qu'un simple four de fusion, destiné à provoquer la formation d'alliages qui se constituent à des températures élevées.

Il est aussi parfois le siège de doubles décompositions, se produisant dans un bain en fusion, ou simplement de l'électrolyse d'un pareil bain ; c'est ainsi qu'il fonctionne dans la fabrication de l'aluminium.

Il comprend en général une sole conductrice, maçonnée en pisé de charbon ou en agglomérés de charbons jointoyés, et une électrode plongeante dont la hauteur varie pour faire varier la résistance électrique de la masse. On démarre soit avec une ou deux électrodes auxiliaires plongeantes, soit en descendant l'électrode mobile à très petite distance de la sole et en l'écartant à mesure que la résistance décroît.

Sur la sole, on construit une cuve réfractaire très épaisse (et éphémère, mais peu coûteuse : principe d'économie) ; les gaz s'échappent par le haut (rarement recueillis jusqu'à présent). Ainsi sont électrolysés les minerais d'aluminium. Ainsi est effectuée la réaction de réduction de CO_3Ca pour former C_2Ca. Consommation pour 6 kg de C_2Ca : 1 kWj (1) ; on conçoit qu'il faille disposer de houille blanche. Il y a en général, dans le bas, une porte de vidange pour extraire le produit de la réaction.

L'idée d'utiliser la très haute température atteinte dans l'arc électrique est certainement très ancienne et à peu près contemporaine des

(1) Dans cette industrie, il est d'usage de compter l'énergie en kilowatts-jours.

premières lampes à arc ; mais le four électrique, application industrielle de cette idée, n'est guère entré dans la pratique qu'au début de ce siècle. C'est surtout la métallurgie, pour la production des aciers fins ou spéciaux et la fabrication du carbure de calcium, qui a donné son essor à ce genre d'appareils ; le dernier de ces emplois est déjà une utilisation chimique. D'autre part, on verra plus loin que l'industrie du nitrate synthétique n'a pas tardé non plus à faire appel à ces fours pour des réactions à très haute température entre gaz.

Outre les usages chimiques ci-dessus, la fabrication du phosphore, l'enrichissement des phosphates par voie sèche, la production de la cyanamide calcique, etc. utilisent les fours électriques.

Ceux-ci comportent essentiellement deux électrodes entre lesquelles jaillit l'arc, l'une d'elles pouvant être purement et simplement la sole, rendue conductrice, du four. D'autres fois la sole, également conductrice mais avec une forte résistance spécifique, s'échauffe par effet Joule et cette chaleur joue son rôle dans l'opération. Le reste de l'appareil comporte une enveloppe garnie de parois réfractaires résistant à de très hautes températures, par exemple des briques de diatomées ou des plaques d'oxyde de chrome ou de carbone (celui-ci surtout lorsqu'on veut obtenir un élément réfractaire et partiellement conducteur).

Des refroidissements accessoires seront prévus, soit par des circulations d'eau ou de gaz (air par exemple), soit avec des ailetages extérieurs pour faciliter le dissipation de la chaleur. Inutile de dire que ces fours nécessitent une tension électrique élevée et qu'ils comportent presque toujours, comme accessoire, un transformateur relevant le courant du secteur.

Les électrodes sont presque toujours en charbon. On conçoit combien il a été difficile d'obtenir des pièces de grande dimension au moyen des pâtes de carbone pur, plus ou moins fritté, avec lesquelles on constitue depuis longtemps les baguettes des lampes à arc.

Ces baguettes s'usent rapidement ; il en est de même des électrodes des fours. Malgré tous les efforts, il est impossible d'éviter cette usure, et il a fallu pourvoir à la nécessité de les remplacer sans perte de temps excessif. Ne pas oublier que perte de temps, comportant arrêt du four, entraîne également perte de chaleur et de courant ; car, si le four se refroidit, il faut dépenser de l'électricité pour le remettre à sa température normale de marche.

On s'est heurté à bien d'autres difficultés encore : par exemple il faut éviter que le facteur de puissance ne soit trop faible ; c'est là une sujétion commune à tous les appareils gros consommateurs de courant. Il faut en outre, dans la conception d'un four, éviter que le démarrage n'exige une puissance instantanée hors de proportion avec la puissance normale, les distributeurs d'électricité exigeant que leurs clients leur évitent des pointes violentes (ce serait encore pire pour un industriel produisant lui-

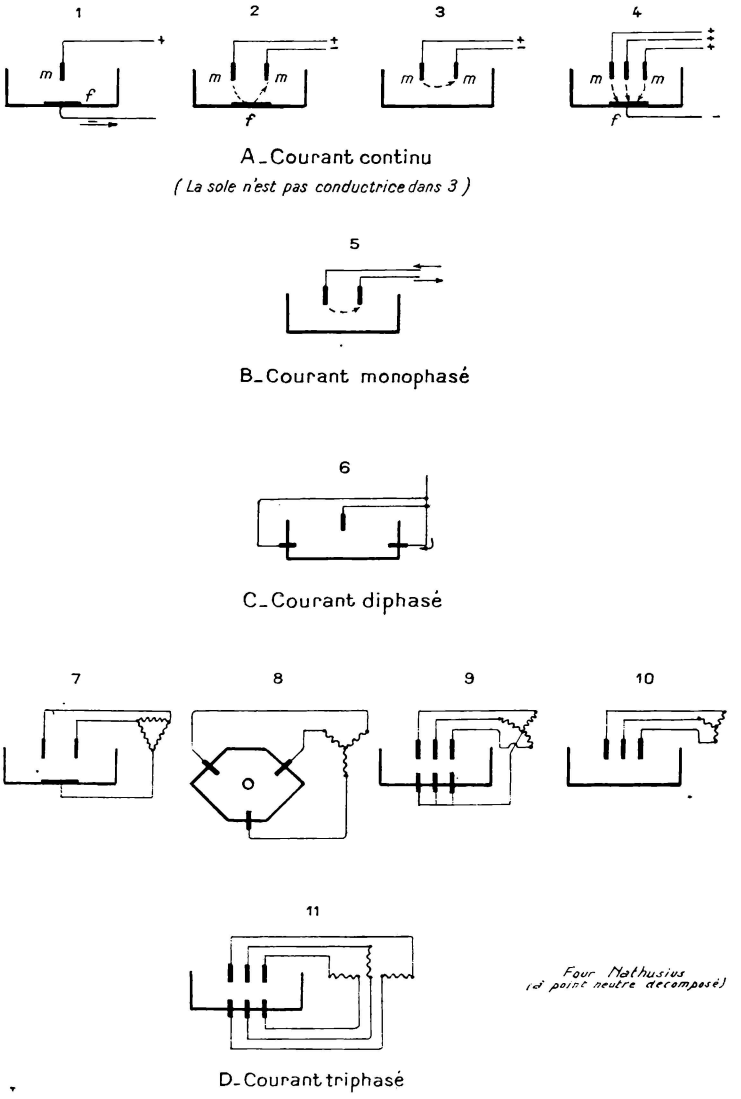
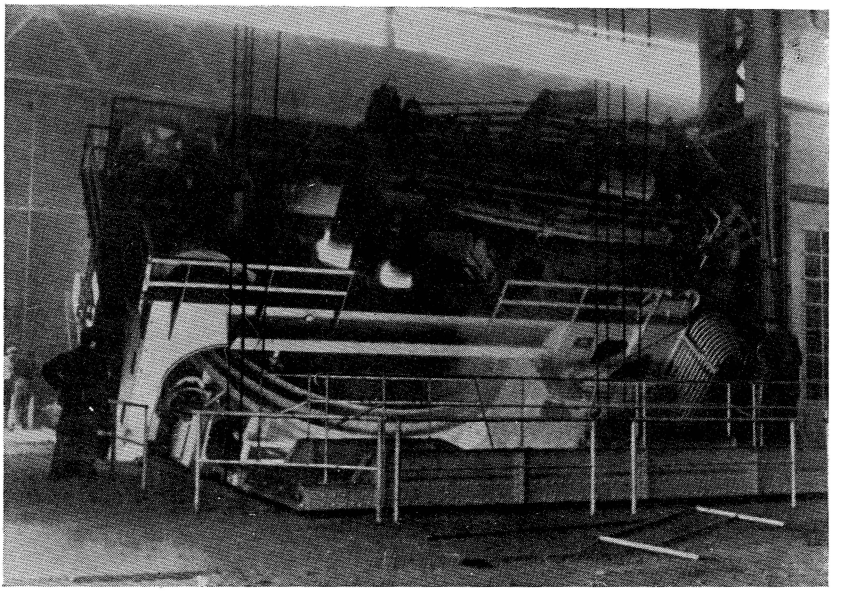


FIG. VIII-12. — Schéma de branchement de fours électriques.

même son courant, puisque les pointes influeraient sur une charge moyenne relativement réduite). Cet écart de puissance électrique entre le démarrage et la normale, ou plus exactement le rapport de ces deux puissances, est appelé *facteur de charge* du four et joue un grand rôle dans le choix d'un dispositif.

Les premiers fours étaient à courant continu ou monophasé, comme les lampes à arc ; mais il a fallu s'adapter à l'emploi du triphasé, qui est depuis longtemps le courant normal, en prenant toutes précautions pour que les trois phases soient également chargées (fig. 12).



(*Cliché Stein et Roubaix.*)

FIG. VIII-13. — Four électrique.

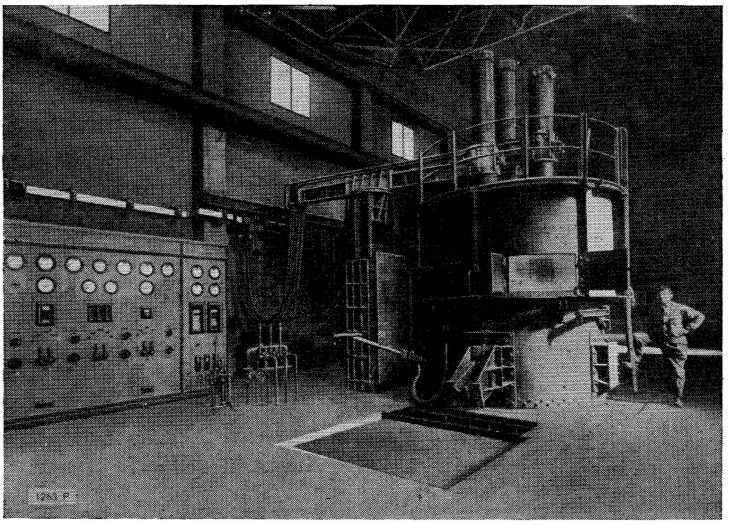
Pour donner une idée de ces difficultés, citons la question des fours monophasés à acier fin, dans lesquels il était désirable, pour transformer le bain d'acier en acier fin, de dégager de la chaleur aussi uniformément que possible dans la masse même de ce bain ; autrement dit de rendre la sole assez conductrice pour que le courant s'y répande, et assez peu pour qu'elle s'échauffe. Mais alors, au démarrage, le four offrait une résistance électrique prohibitive.

Une solution a consisté à placer deux électrodes et un tableau de commande tel que, au départ, le courant jaillisse entre ces deux électrodes, branchées sur les deux pôles du transformateur ; puis, lorsque le régime est à peu près établi, d'alimenter par un inverseur les deux électrodes en parallèle, l'autre pôle étant relié à la sole.

Dans la fabrication de l'aluminium, qui est une sorte d'électrolyse à chaud et nécessite par conséquent du courant continu, on avait une sole conductrice avec une multitude d'électrodes pour l'autre pôle, d'où nécessité d'une surveillance constante, difficile à bien assurer.

Le remède a consisté à remplacer la sole par une sorte de maçonnerie, à joints minces, d'électrodes.

Dans le four à carbure, le procédé d'extraction le plus commode est la prise à la sole, mais il a fallu lutter contre la tendance du bain à passer à travers la sole. La consommation de courant, qui était au début de



(*Cliché Secheron.*)

FIG. VIII-14. — Four électrique.

1/2 kWj environ par kilogramme produit, est tombée à 1/6 kWj ; on n'use plus guère que 25 kg d'électrodes par tonne produite et le facteur de puissance est passé à plus de 0,9.

Pour la cyanamide, le four Frank et Caro est très répandu. C'est un panier de tôle perforée, doublé d'une chemise en papier avant son remplissage, que l'on place dans un cylindre de tôle garni intérieurement d'un revêtement réfractaire et fermé à ses deux extrémités. A la partie inférieure de ce cylindre arrive le courant d'azote nécessaire à la réaction. Dans l'axe de l'ensemble on dispose, au centre de la charge de carbure moulu placée dans le panier, une baguette de charbon.

Cette dernière s'échauffe sous l'action du courant électrique et amorce la réaction, qui se propage ensuite d'elle-même dans toute la masse du carbure.

Au défournement, on obtient un pain de cyanamide titrant environ

20 % d'azote combiné, 10 % de carbure libre et qui, après refroidissement, est concassé et broyé.

On s'est posé aussi le problème de récupérer les gaz de fours électriques. Ce sont les Américains qui, en 1904, ont mis au point des fours permettant de recueillir le CO produit dans la fabrication du carbure de calcium. Ce CO, qui contient des impuretés (CO_2, CH_4, NH divers, SO_2), peut à la rigueur être brûlé, ce qui permet de récupérer de 1 à 3 % sur le prix de revient. Dans les périodes de concurrence aiguë, qui sont au fond normales, une telle récupération n'est pas négligeable.

Les figures 13 et 14 représentent des fours modernes.

N. B. — On appelle aussi quelquefois fours électriques des fours ordinaires chauffés par une résistance électrique sur la base de l'effet Joule ; la petite métallurgie en emploie beaucoup pour des réchauffages (revenu, trempe, recuit). Il y a pour cela des constructeurs spéciaux assez nombreux. Mais le nom devrait être réservé aux *fours à arc* décrits ci-dessus qui sont utilisés en grosse métallurgie ou dans l'industrie chimique. Constructeurs : Rossignol, Krebs, Lambert, Ugine, etc.

B. — ORGANES DE SÉPARATION

Le solide résultat secondaire.

Les divers organes de réaction examinés sont en même temps des organes de séparation puisque la différence de densité suffit à elle seule à dégager les gaz d'entre les solides.

Toutefois, cette remarque n'est vraie qu'en gros, car les gaz qui s'échappent entraînent avec eux des particules solides qu'il est parfois utile ou même nécessaire de séparer.

Les fumées industrielles sont constituées par des particules de charbon en suspension dans les gaz de combustion.

Dans les gaz de fours à pyrite, des particules d'oxydes métalliques sont véhiculées à grande distance pour le plus grand dam des réactions subséquentes.

De même, les gaz de haut fourneau entraînent tout un mélange de corps solides ; on y a trouvé même de la potasse que, pendant la disette potassique de la guerre, on s'est efforcé d'extraire.

Nous nous bornerons à rappeler les divers procédés étudiés dans le troisième chapitre ; chambres à poussières à simples chicanes, appareils à choc genre Pelouze et Audouin, cyclones, tous incapables de résoudre le problème pour les fines poussières ; et enfin le *procédé Cottrel*, basé sur l'ionisation de ces fines particules et la possibilité de les diriger et de les capter par les ondes électriques.

Voici la théorie de ce procédé.

On pourrait croire qu'il est facile de séparer les particules, par simple gravité, du fluide dans lequel elles sont en suspension.

Cela est vrai pour une partie des poussières ; mais, pour un reliquat important, les grains sont si petits que la vitesse de chute, retardée par la viscosité du gaz, est réduite à des valeurs extrêmement faibles.

Ainsi, dans les fumées de foyer, les particules restant en suspension, après un parcours très court, ont un diamètre moyen variant d'un dix-millième à un millionième de millimètre. Si l'on suppose que le gaz est de l'air, que la poussière est du carbone ayant une densité de 1,8, et que le diamètre des particules de poussière est d'un cent-millième de millimètre, intermédiaire entre les diamètres ci-dessus, on peut calculer que la vitesse constante de chute est seulement de deux centièmes de millimètre par heure, ce qui signifie que le dépoussiérage par simple gravité est pratiquement impossible.

En chargeant électriquement ces particules de poussière, on peut leur imprimer une vitesse très supérieure, atteignant plus de vingt centimètres à la seconde.

Un dispositif de dépoussiérage électrique est représenté schématiquement par la figure 15.

L'appareil se compose d'un tube vertical, d'une caisse terminée en trémie à sa partie inférieure, d'une caisse supérieure, d'un fil traversant celle-ci à travers un bloc isolant et muni à sa partie inférieure d'un poids.

Les caisses portent des tubulures servant à l'entrée et à la sortie du gaz.

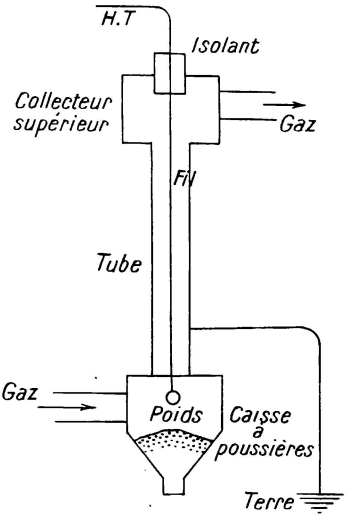


FIG. VIII-15.
Schéma dépoussiérage électrique.

Le gaz à traiter entre dans la caisse inférieure, s'élève dans le tube et sort par la tubulure de la caisse supérieure.

Le fil est relié à une source de courant à haute tension, le tube est mis à la terre.

Les particules en suspension dans le gaz, en passant dans le tube, se chargent d'électricité ; elles se précipitent sur la paroi du tube et tombent dans la trémie de la caisse inférieure. Les gaz sortant de la caisse supérieure sont donc débarrassés de ces particules.

Industriellement, la récolte des particules en suspension dans les gaz peut être intéressante à deux points de vue :

1° pour supprimer la pollution de l'atmosphère ;

2° parce que le produit récolté a une valeur dépassant, souvent de beaucoup, les frais de récupération.

Ainsi pour le ciment, les procédés Cottrell avaient déjà reçu quelques applications en produits chimiques et en métallurgie lorsqu'une grande

fabrique de ciment, la « Riverside Portland Cement C°», située au centre d'importantes plantations d'orangers du Sud-Californien, fut mise en demeure par les autorités de supprimer l'émission de poussières qui causaient d'énormes dommages à la culture ou d'arrêter son exploitation.

L'analyse de ces poussières fut une révélation : elle montra en effet qu'elles contenaient un pourcentage important de potasse et que, par conséquent, leur récolte devenait une source de profit.

De même, en métallurgie, il peut y avoir intérêt à éliminer les poussières sortant des appareils divers, ne fût-ce que pour ne pas gêner le voisinage ; mais il y a presque toujours aussi un grand avantage à les recueillir, en raison de leur valeur intrinsèque.

Par exemple, des usines traitant des minerais de cuivre produisent des poussières plombeuses et zincifères ne contenant que peu ou pas de cuivre.

A la National Lead C° à Brooklyn (N. Y.), des appareils spéciaux de traitement de minerais produisent 3 m^3 de gaz par seconde ; la poussière récoltée contient de 50 à 60 % d'étain.

Lorsqu'il s'agit de gaz de grillage devant être employés à la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb (qui est le plus général), il convient de conserver aux gaz allant au Glover une température relativement élevée.

Tous les fours de grillage de pyrite ou de blende, qu'ils soient mécaniques ou non, font plus ou moins de poussières suivant le type.

L'intérêt de dépoussiérer les gaz entrant au Glover est indiscutable, mais il est difficile à chiffrer.

Pour le procédé du contact, l'absence de poussières est une nécessité.

A la Hooker Electro Chemical C°, à Niagara Falls (N. Y.), le problème posé consistait à débarrasser de leurs dernières traces de chlore les gaz quittant les chambres à chlorure de chaux, le passage dans les scrubbers ne donnant pas satisfaction.

Ce problème a été résolu en insufflant dans ces gaz une petite quantité de chaux éteinte, en poudre extrêmement fine, et en récoltant par précipitation électrique la poussière de chlorure de chaux formée ainsi que l'excès de chaux introduite. Les poussières récoltées, formant un chlorure de chaux à bas titre, sont introduites dans les chambres pour l'amener au titre commercial. Le volume des gaz traités est de 14 m^3/s, le poids de la poussière récoltée de 5,5 kg par 24 h. La force consommée est de 3 à 5 kW.

On emploie aussi la précipitation électrique pour récupérer le soufre dans les industries qui l'extraient de l'acide sulfhydrique ou des pyrites.

La précipitation électrique permet certaines opérations plus complexes qu'on peut appeler précipitation fractionnée ou sélective.

Le fractionnement peut se comprendre de deux façons :

1° On récolte séparément des produits de plus en plus fins, en faisant

passer les gaz dans des appareils en tension. Souvent la composition chimique des poussières diffère beaucoup de la plus fine à la plus grosse. Ainsi, dans la récupération des poussières des fours à ciment ou à feldspath, les poussières les plus fines sont, de loin, les plus riches en potasse.

2° On opère une première précipitation sur le gaz à une température telle que le second produit à récolter soit à l'état de vapeur ; la seconde précipitation est opérée sur le gaz déjà traité, mais suffisamment refroidi pour que le corps à l'état de vapeur soit condensé à l'état liquide ou solide.

Un autre exemple d'application de ce principe est celui des gaz de grillage contenant de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride sulfurique ou du monohydrate, en plus des poussières ordinaires. Les gaz traités à une température supérieure à 340°C laissent précipiter les poussières, à l'exclusion de l'acide sulfurique qui est à l'état de vapeur. Ces gaz ainsi dépoussiérés, refroidis au-dessous de 340°C, humidifiés si besoin est, traités à nouveau, laissent précipiter l'acide sulfurique. Ce procédé a été réalisé d'abord à Sulitjelma (Norvège), puis dans beaucoup d'autres usines ; c'est ce qu'on appelle le Cottrell sec, suivi du Cottrell humide (voir plus loin).

Les principaux points à surveiller sont :

1° une disposition permettant une visitabilité facile ;

2° des organes convenables pour décoller les poussières des électrodes (vibrations en général) ;

3° un démontage facile de ces électrodes mères.

Les brevets Cottrell étant dans le domaine public, certains constructeurs, comme Moritz, fabriquent des appareils du même genre.

Le courant à haut voltage peut être obtenu en redressant de l'alternatif par une machine à plateau, assez analogue aux vieilles machines électrostatiques, ou par des soupapes électriques à vapeur de mercure (ancien procédé d'Arsonval).

Le solide produit principal.

C'est le problème du séchage qui a été traité au chapitre V.

CHAPITRE IX

PHASE GAZEUSE SEULE

Aux gaz agissant les uns sur les autres, nous ajouterons les liquides à l'état vésiculaire entrant dans les réactions : c'est le cas de plusieurs grandes industries modernes.

A) *Gaz :*

1° H_2SO_4, procédé des chambres et procédé de contact ;
2° NO } Captation de l'azote.
3° NH_3 }

B) *Vapeurs :*

4° Essence synthétique ;
5° Méthanol.

Outre ces applications de première importance, on pourrait citer un grand nombre d'autres exemples moins frappants des actions de vapeur, beaucoup de synthèses, la séparation de l'oxygène et de l'hydrogène dans des mélanges comme l'air ou le gaz à l'eau, la séparation des mélanges sulfo-nitriques, tous les craking, etc.

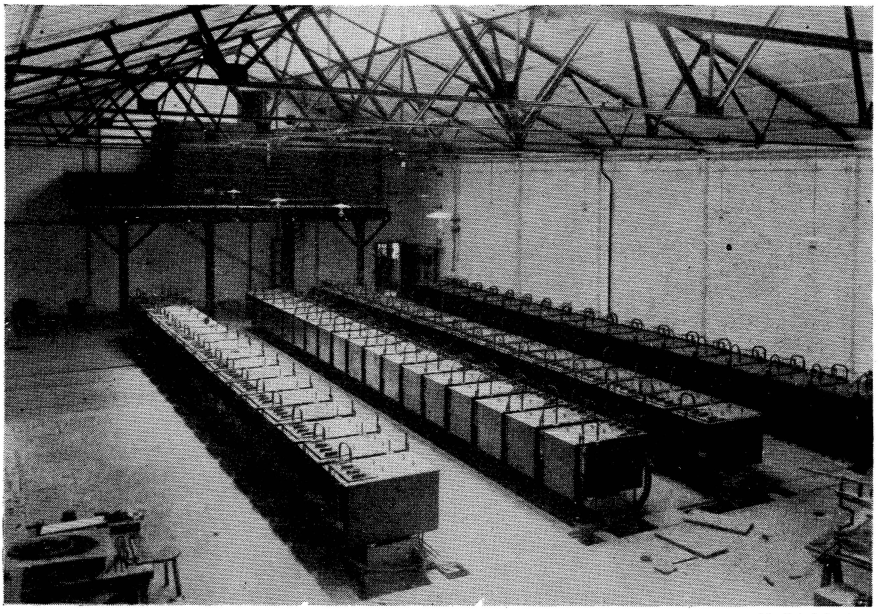
Nous diviserons ce chapitre en plusieurs parties :

A) électrolyse ;
B) épuration des masses gazeuses ;
C) préparation des mélanges gaz-vapeurs ;
D) organes de réaction pour catalyseurs gazeux ;
E) organes de réaction pour catalyseurs solides ;
F) synthèses par les hautes températures. — Cracking ;
G) convertisseurs de catalyse dans l'industrie organique ;
H) séparation des mélanges gazeux.

A. — ÉLECTROLYSE

On n'ignore pas que l'oxygène et l'hydrogène peuvent être retirés de l'eau par électrolyse, et qu'il en est de même pour le chlore à partir du chlorure de sodium dissous.

Dans ce dernier cas, en raison du caractère réactif du chlore, le processus est moins simple : il faut éviter les réactions secondaires, ce qui nécessite parfois des diaphragmes, dits submergés ou non suivant qu'une seule face ou les deux touchent le liquide. On parvient à conserver une



(*Cliché Moritz.*)

FIG. IX-1. — Électrolyseurs Moritz.

face sèche en réalisant une différence de niveau résultant de l'écoulement continu même du liquide. Le dispositif Allen-Moore comprend ainsi des cellules en béton armé, sortes de cuves couvertes (sauf le passage des anodes en graphite). Des diaphragmes en amiante, formant des sortes de cuves intérieures, délimitent les compartiments cathodiques. Les murs intermédiaires entre deux cellules sont évidés là où le liquide doit circuler à travers le diaphragme et celui-ci est à cet endroit doublé d'une tôle perforée qui forme la cathode.

Ainsi sont évitées les cathodes en mercure employées au début de cette technique (et encore souvent utilisées).

Les cellules ont de 3 à 5 m de long, 0,50 à 0,60 m de large, 1,50 m de haut.

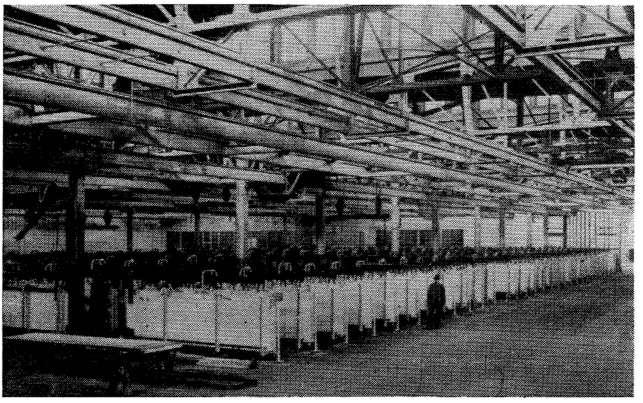
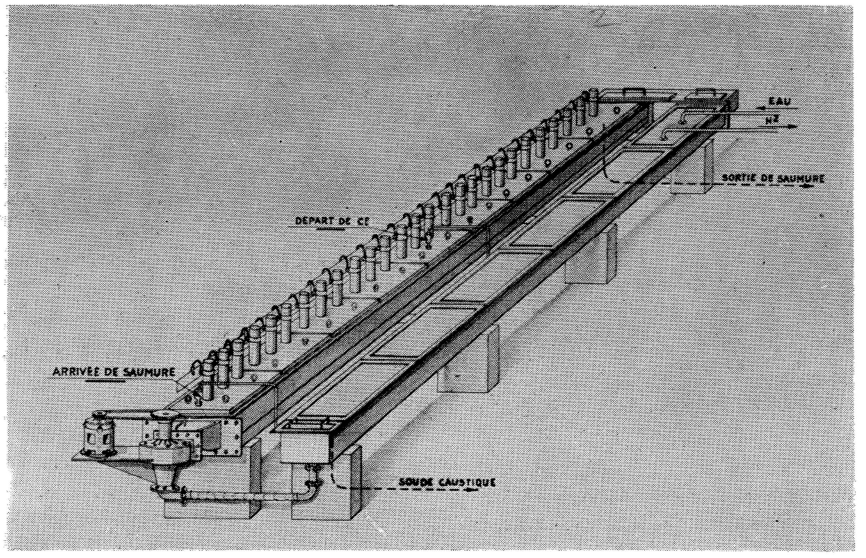


FIG. IX-2. — Électrolyseurs B. A. S. F.



(*Cliché Moritz.*)

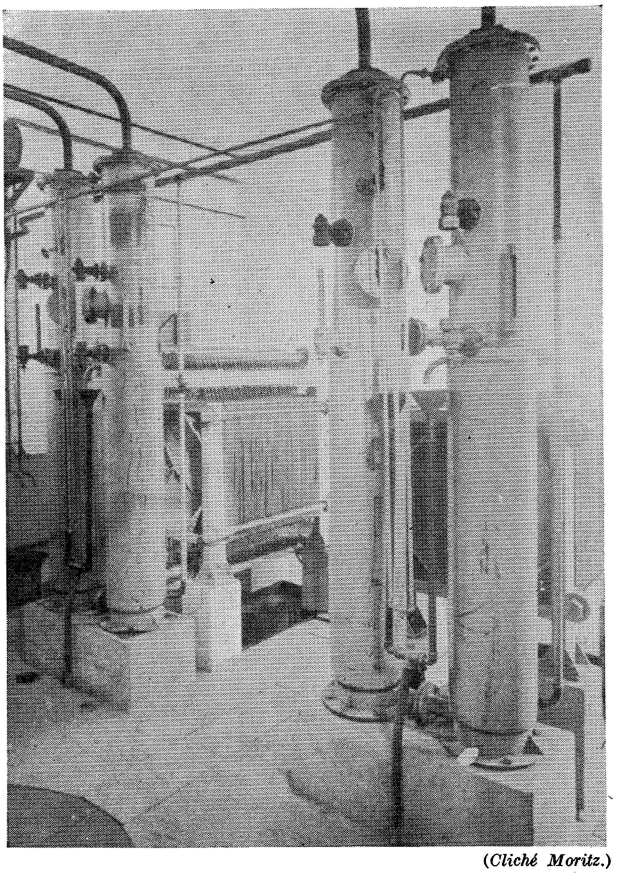
FIG. IX-3. — Électrolyse du NaCl (procédé à cathode de mercure).

On cite les chiffres suivants :

Courant en ampères	1 200	1 400	1 500
Nombre de cellules	31	27	25
Voltage par cellule.....	3,8	4,05	4,2

Dans les trois cas, la production serait d'une tonne de chlore par jour et le rendement de 92 %.

On voit que le voltage total est de l'ordre de 120 V ; c'est un voltage courant dans l'industrie, mais, étant donné l'intensité élevée et l'humidité



(*Cliché Moritz.*)

FIG. IX-4. — Hydrolyseurs Moritz.

de tout l'ensemble, il ne laisse pas de poser aux électriciens des problèmes difficiles au point de vue isolement.

Ces brevets sont maintenant dans le domaine public, mais les appareils utilisés en France sont toujours de l'ancien genre (par exemple à Péchiney). L'effet Joule provoque l'accroissement de la température, ce qui augmente l'usure des électrodes, mais on s'y résigne (voir fig. 1, 2 et 3) pour obtenir une production intensive (jusqu'à 90°C).

Voir aussi figure 4 un engin Moritz pour extraire les éléments de l'eau.

B. — ÉPURATION DES MASSES GAZEUSES

L'épuration des masses gazeuses comporte d'abord l'enlèvement des particules en suspension, solides (poussières) ou liquides ; nous avons déjà rencontré ces problèmes avec emploi des chambres à poussières, des chambres à chicane, et du procédé Cottrell. En général toute installation de traitement de masses gazeuses commencera par un de ces organes élémentaires. Exemple : H_2SO_4 par les deux procédés, hydrogène extrait du gaz à l'eau, gaz d'éclairage, etc...

La préparation du mélange gaz-vapeurs, s'il y a lieu, comporte souvent l'emploi d'évaporateurs, organes déjà étudiés. On emploiera aussi, lorsque les gaz sont déjà à une certaine température, la tour à ruissellement ou la tour Gaillard à disperseur : c'est le Glover des usines de H_2SO_4.

Incidemment le refroidissement, s'il est nécessaire, pourra être obtenu dans des tours analogues. Par exemple pour H_2SO_4 par contact, on emploie une tour, nommée par analogie Glover, arrosée d'acide concentré, où s'effectue en même temps le séchage. Tel est aussi le refroidissement des gaz par évaporation de liquide. On peut, en théorie, refroidir par serpentin avec circulation d'eau à l'extérieur; mais avec les gaz c'est un procédé peu pratique, en raison de leur volume spécifique faible, d'où encombrement excessif. De ce fait, l'efficacité même est réduite, la paroi étant en contact avec une proportion trop faible du gaz. On peut il est vrai comprimer : le serpentin devient alors possible et l'on refroidira par une détente ultérieure. On connaît les propriétés thermodynamiques de la détente d'un gaz parfait.

Il faut toutefois citer encore les appareils à gel de silice pour la dessiccation des gaz. On connaît ce produit, extra-léger à l'état sec, très hygrométrique surtout s'il est bien préparé (état microporeux) et qui se régénère bien par simple chauffage assez lent. Les appareils continus comportent toujours deux cellules, l'une en action, l'autre en régénération, sortes d'armoires à plateaux filtrants où le gaz traverse des couches du produit. La captation est d'ailleurs accompagnée de phénomènes thermiques qui ont leur importance et qui peuvent, suivant les dispositions, faciliter ou entraver le phénomène. Constructeurs Saint-Gobain, Carbagel, Gohin (1).

(1) Dans les applications industrielles du gel de silice, il faut noter que les dégagements de chaleur sont contrariés par la mauvaise conductibilité des grandes masses en présence, ce qui conduit à des processus pratiquement adiabatiques. En outre, quand il s'agit de produits de grande valeur, on constate l'avantage d'opérer non plus seulement avec deux masses, l'une en absorption, l'autre en dessiccation, mais avec trois au moins, travaillant en permutation (Blanchard, *Traitement du chlorure de vinyle*, comm. Congrès de Chimie, juill. 1947).

C. — PRÉPARATION DES MÉLANGES GAZ-VAPEURS

Liquéfaction de l'air.

En ce qui concerne les procédés employés pour liquéfier l'air, résumons un exposé de Georges Claude :

La température critique de l'air étant — 140°C, si élevée que soit la pression, il sera impossible de le liquéfier sans l'avoir, au préalable, refroidi au moins à — 140°C.

Deux des caractéristiques de ce problème seront l'emploi, d'une part de la pression, de l'autre de températures extraordinairement basses.

Sur la compression de l'air, rien à dire. Les compresseurs qui sont des instruments fort courants, y suffisent.

Pourtant cette compression constitue la seule intervention étrangère nécessaire. A partir de là, chose surprenante en un problème d'apparence si complexe, l'air comprimé trouvera en lui-même tout ce qu'il faut pour se dessécher, se refroidir, se détendre, se liquéfier, s'évaporer, se rectifier et se scinder en ses éléments. « Ainsi, comme mine : l'atmosphère; comme moyen : l'énergie ! Beaucoup d'industries modernes voudraient bien pouvoir en dire autant (1). »

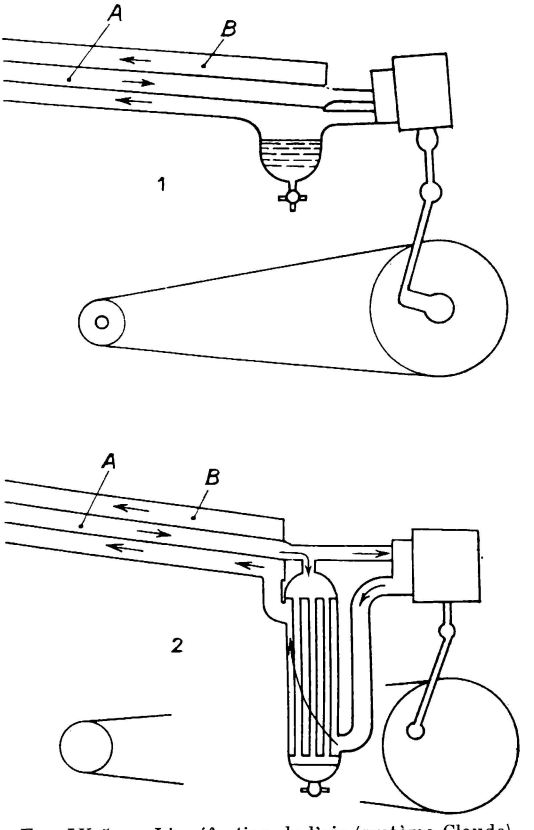


FIG. IX-5. — Liquéfaction de l'air (système Claude).

Passons à la question du froid. Bien entendu, les mélanges réfrigérants ne pourraient permettre d'atteindre des températures assez basses. On doit donc recourir uniquement à la détente de l'air.

(1) G. CLAUDE. *Conférence* à la Société belge des Ingénieurs et Industriels, 17 mars 1924, Imp. van Buggenhoudh, Bruxelles.

La compression et la détente ne sont pas vraiment des phénomènes réversibles.

Le travail de compression a une valeur bien déterminée ; il est toujours égal à $Sp\ dv$.

Le travail de détente est bien égal à $Sp\ dv$. Seulement le p qui intervient ici n'est plus la pression propre du gaz, mais bien la contre-pression contre laquelle il travaille. Il en résulte que la valeur frigorifique de la détente dépend énormément de la manière dont celle-ci s'effectue ; le travail, et par suite le froid, sera nul ou très faible si l'on détend le gaz contre le vide ; il sera au contraire maximum si on réussit à opposer au gaz, dans tout le cours de son expansion, la contre-pression la plus élevée possible qui lui permette de se détendre, c'est-à-dire une contre-pression sensiblement égale, à tout moment, à sa pression restante ; et cela sera réalisé automatiquement en effectuant cette détente contre le piston d'une machine ou contre les aubes d'une turbine fonctionnant en charge.

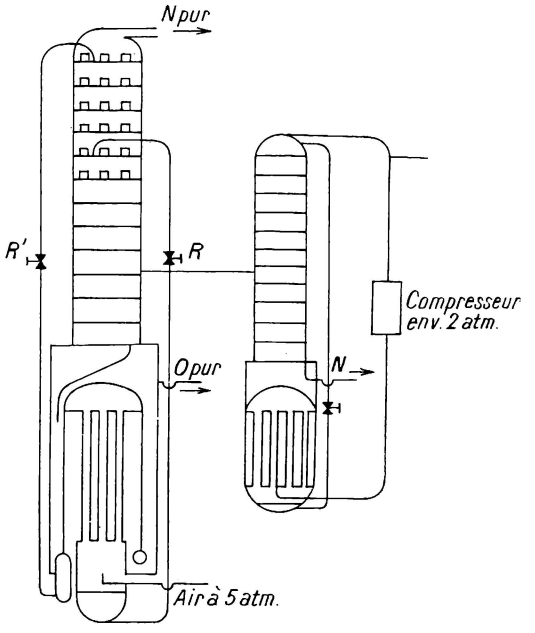


FIG. IX-6. — Séparation O et N par liquéfaction de l'air (système Claude).

Quand donc, on envoie de l'air comprimé dans un moteur, il se refroidit considérablement. Toutefois, quelque efficace que soit ce refroidissement, il ne faut pas compter sur lui pour descendre d'un coup aux températures très basses qui sont nécessaires. On descend par exemple à — 40, — 60, — 80°C au plus et c'est — 190°C qu'il faut !

On réussit à amplifier ce refroidissement par l'utilisation d'échangeurs.

L'air comprimé arrive par le tuyau central A à la machine de détente (fig. 5 et 6).

« Cet air s'y refroidit donc et vient circuler dans le tuyau B, concentrique au premier, en sens inverse de l'air comprimé arrivant auquel il cède son froid. L'air comprimé suivant arrive donc à la machine un peu refroidi, produit par sa détente une température un peu plus basse, refroidit un peu plus l'air comprimé suivant, et ainsi de suite. En sorte

que, par l'emploi de cet appareil admirable, la température s'abaisse progressivement et que, à un moment donné, l'air se liquéfie (1).»

Mais ceux qui avaient tenté d'appliquer ce dispositif, de 1857 à 1895, avaient régulièrement échoué. La machine de détente se refroidit par son fonctionnement même ; et à un moment donné les matières employées pour la lubréfaction se congèlent et paralysent la machine. Cet empêchement avait paru irréductible.

Linde cherchant une autre voie exploitait le fait que la loi de Joule n'est qu'approchée, applicable seulement aux gaz parfaits.

Les gaz réels se compriment généralement — jusqu'à une certaine limite — non pas de moins en moins par rapport à la loi de Mariotte, comme on serait tenté de le croire, mais de plus en plus.

Ainsi, quand on comprime de l'air, le dégagement de chaleur est supérieur au travail de compression.

Contrairement aux affirmations de la loi de Joule, l'énergie interne de l'air n'est pas constante et diminue pendant la compression ; mais réciproquement, pendant la détente, la pression interne, jouant en sens inverse, entraîne une absorption de chaleur plus grande que celle correspondant au travail extérieur effectué.

Or cette absorption de chaleur, causée par le travail interne, y suffit à la seule condition que l'augmentation de volume se produise, dans un moteur ou par un simple robinet. Et alors — mais à la condition de se résigner à perdre tout le froid qui pourrait être acquis par travail extérieur — on est en possession d'une méthode purement physique de refroidissement, d'une méthode dans laquelle il suffit de laisser l'air comprimé se détendre par un simple robinet, et on élude ainsi toutes les difficultés, insurmontables pour Linde et ses contemporains, de la marche d'une machine aux basses températures.

« J'y ai réussi en 1895. Il m'a suffi de m'inspirer de cette idée : mettre dans la machine un lubrifiant qui ne s'y gèlerait pas. Ce lubrifiant, je l'ai trouvé dans l'éther de pétrole qui, très fluide à la température ordinaire, se transforme aux basses températures en un liquide visqueux tout à fait propre au but envisagé (2).

« Rien de plus simple que de mettre effectivement en œuvre le principe de la détente avec travail extérieur à l'aide du dispositif de Siemens, dont l'efficacité se révèle par le fait que les pressions nécessaires ne dépassent pas 25 à 40 atm contre 200 nécessaires dans la détente Linde.

« Un autre avantage de la détente avec travail extérieur, est que l'énergie mécanique fournie par la machine de détente peut être récupérée et venir en aide d'une façon très sensible à la compression de l'air, en sorte que l'intérêt d'extraire de l'air comprimé le plus d'énergie mécanique possible pendant sa détente agit en quelque sorte au deuxième

(1) G. Claude, même opuscule.
(2) G. Claude, même opuscule.

degré, puisqu'on augmente le froid produit tout en diminuant l'énergie dépensée.

« Enfin, il devient inutile de graisser à l'éther de pétrole dès que la température de liquéfaction est atteinte, car l'air liquide qui se forme dans la machine se charge lui-même dès lors d'assurer la lubrifaction. C'est l'autolubrifaction. Dans mes machines actuelles, où la liquéfaction ne se produit plus guère dans le cylindre, l'effet lubrifiant de cette liquéfaction réduite s'applique non plus à des pistons d'acier, mais à des pistons en cuir embouti, cette matière présentant, presque seule parmi les corps organiques, l'étrange propriété de conserver sa souplesse aux basses températures. C'est encore un exemple des ressources indéfinies de la matière (1). »

Fours à coke et gazogènes.

Nous avons déjà exposé les principes de ces appareils (chapitre VI). Nous ne les rappelons ici que pour mémoire.

Pour éviter les pertes de chaleur, on a copié le système des échangeurs pour gaz des hauts fourneaux, que l'on applique à la fabrication de H_2SO_4 par contact, et, pour NH_3, surtout dans le procédé Haber, ainsi que dans la gazéification et cokéification du charbon (voir chapitre X).

Le même principe est encore utilisé par Birkeland-Eyde dans la captation de l'azote pour vaporiser de l'eau, mais dans ce cas il exige une surface considérable.

Cette récupération des chaleurs est une préoccupation constante des industries modernes.

D. — ORGANES DE RÉACTION PAR CATALYSEURS GAZEUX

Procédé des chambres de plomb.

L'organe de réaction type, avec catalyseur gazeux, est représenté par les chambres de plomb ; il pourrait être constitué par des réservoirs en ciment armé ou autres analogues. Les Allemands en temps de guerre n'ont-ils pas établi des chambres en maçonnerie de briques? On pourrait concevoir aussi de grands cylindres en acier inoxydable.

Constitution d'un appareil à chambres de plomb. — En règle générale, un tel appareil comporte deux séries de tours, celle de Glover et celle (ou celles) de Gay-Lussac, séparées par le système des chambres de plomb.

Glover. — Le Glover, qui reçoit les gaz venant des fours et qui est par conséquent destiné à travailler à une température relativement élevée,

(1) G. Claude, même opuscule.

est une tour cylindrique creuse, bâtie en lave de volvic, résistant à la fois à l'acide et à la chaleur. Les moellons de volvic peuvent être posés à sec, mais sont le plus souvent jointés avec un des mortiers, connus comme réfractaires à l'acide, que chaque usine choisit à sa guise. La base reçoit aussi un dallage de volvic.

Dans cette tour creuse sont ensuite disposés, une grille et un remplissage.

La grille est formée de barreaux rectangulaires, toujours en lave de volvic, laissant entre eux des intervalles comme une grille de chaudière ; ils reposent sur un ressaut que présente la paroi intérieure, et le plus souvent sur une ou deux cloisons intermédiaires montées sur le dallage.

Sur cette grille, on dispose en général un certain nombre d'assises de moellons de volvic ou de grosses briques, laissant entre elles des intervalles chicanés.

Dans beaucoup de cas, ces assises montent jusqu'en haut ; d'autres les surmontent d'un empilage d'anneaux en poterie grésée. Autrefois on se contentait même de gros morceaux de coke et, au-dessus, de morceaux moyens. Depuis qu'on emploie des fours mécaniques, produisant des poussières abondantes, on a renoncé à ces empilages irréguliers qui s'obstruent en se colmatant.

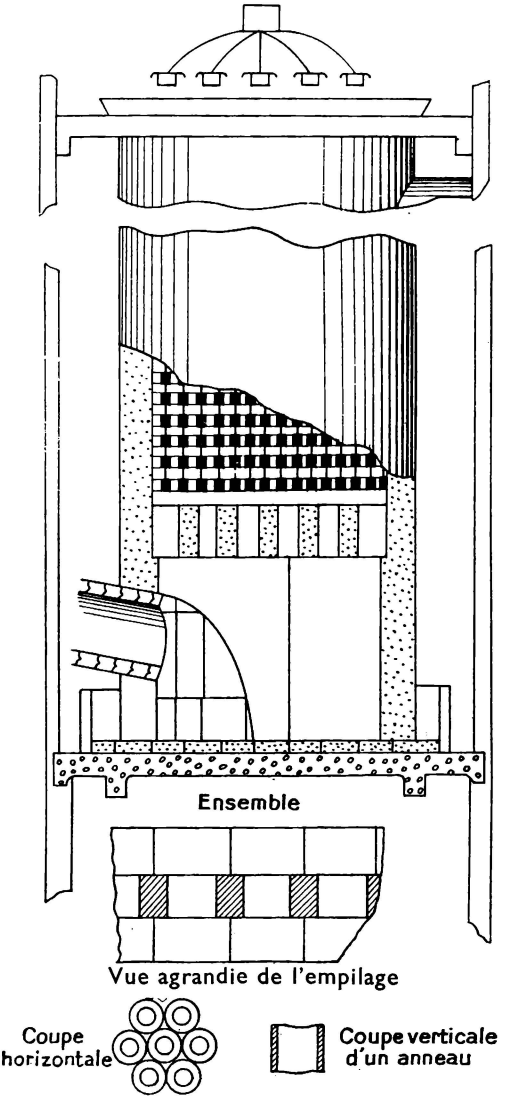


FIG. IX-7. — Glover.

Un Glover bien construit ne doit opposer au passage du gaz qu'une faible résistance (1 à 2 mm lus au manomètre à eau).

Sous le dallage se trouve une plaque de plomb dont les bords sont rele-

vés et qui forme cuvette à acide. Elle doit elle-même être entourée d'une seconde cuvette où circulera de l'eau froide, sans quoi elle serait rapidement rongée.

La paroi verticale du Glover est souvent revêtue d'une enveloppe de plomb assez épaisse, mais ce n'est pas indispensable. Cette enveloppe est laissée, à sa base, flottante dans la cuvette. L'acide parvient dans celle-ci, à travers la paroi en volvic, soit par des orifices ménagés dans la paroi, soit par des rainures creusées dans le dallage. On peut commencer la

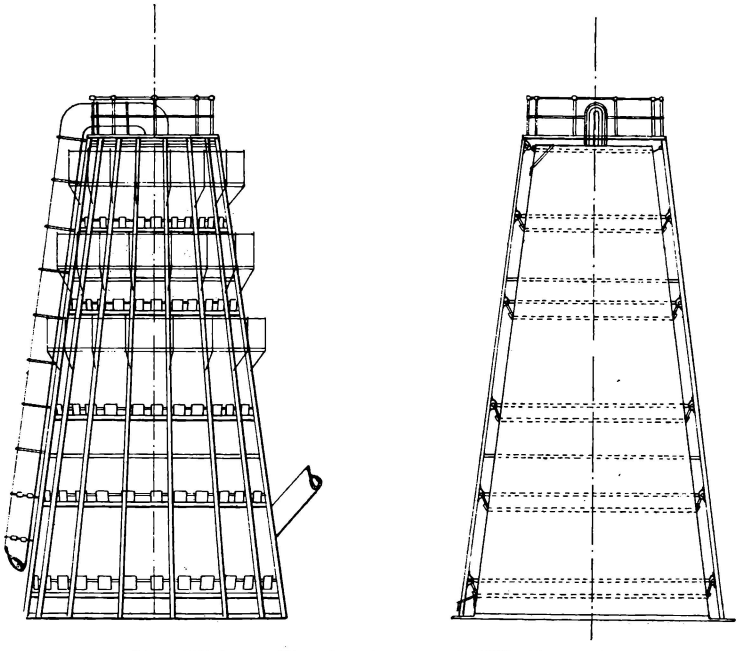


FIG. IX-8. — Chambre (ou tours) Mills Paccard.

paroi par une première assise, composée de pierres de volvic, taillées de faible hauteur, entre lesquelles on laisse des intervalles réguliers ; ainsi est évité tout risque d'obstruction.

A la partie supérieure du Glover est disposé le « ciel » en plomb, soutenu par des fers enrobés de plomb, sous lesquels il est pendu. Percé d'orifices, dont le passage est interdit au gaz par des joints hydrauliques bouchés par des clochettes (fig. 7), il est surmonté d'un dispositif de gouttières, ou coulottes, qui font pénétrer l'acide par débordement vers l'intérieur de ces joints hydrauliques.

Des brevets ont été pris pour remplacer ce dispositif par un appareil mécanique rotatif, placé au centre du ciel et projetant l'acide en pluie : c'est le turbo-disperseur Gaillard. On peut alors laisser le Glover vide d'empilage. Les résultats de ce perfectionnement sont encore discutés (voir fig. VII-18).

Les gaz arrivent à la base du Glover par un tuyau en fonte, garni intérieurement de briques réfractaires, nommé manchon ; ils s'échappent par le haut, généralement un peu au-dessous du ciel ; quelquefois cependant l'orifice est dans le ciel lui-même, d'où le tuyau de plomb part verticalement.

Chambres de plomb. — Ce sont essentiellement des cloches en plomb, suspendues dans une cuvette en plomb, où l'on entretient assez d'acide pour faire joint.

Primitivement, elles étaient de section transversale parallèlépipédique très allongée. Maintenant on les fait toujours plus hautes que larges, en général 10 à 12 m de haut, parfois jusqu'à 20 m, contre 6 à 8. Il en existe aussi de cylindriques et d'autres (Mills Paccard) tronconiques, plus évasées dans le bas que dans le haut, pour qu'on puisse mieux les refroidir par arrosage extérieur à l'eau (fig. 8).

Par le ciel des chambres pénètrent les pulvérisateurs d'eau. Souvent dans la première chambre, quelques pulvérisateurs injectent de l'eau contenant du nitrate en dissolution. Dans certains cas particuliers, on injecte de l'acide à 60, nitreux ou non.

En divers points sont placés des témoins, systèmes composés d'une tubulure pour l'introduction d'un thermomètre coudé et d'une gouttière intérieure, recueillant l'acide formé dans la chambre et le faisant écouler à l'extérieur. On peut de cette façon le recueillir dans une éprouvette et mesurer sa densité avec un aréomètre Baumé.

Gay-Lussac. — Les Gay-Lussac sont construits à peu près comme le Glover, mais la garniture des parois est le plus souvent en briques et le remplissage est exécuté en matériaux moins soignés.

Il n'y a jamais de cuvette à eau et parfois pas de cuvette à acide. Glover et Gay-Lussac sont d'ailleurs des organes de contact liquide-gaz.

Accessoires. — Le tout est complété par des ventilateurs et des pompes.

Nous avons insisté déjà sur ces appareils qui ont une disposition et une construction tout à fait spéciale dans le matériel chimique.

Rappelons aussi, que la combustion d'un kilogramme de S dégage 2 150 kcal, celle d'un kilogramme de pyrite environ 1 550. Cette chaleur est, en majeure partie, emmagasinée dans les gaz. Il s'en produit ensuite, par transformation de SO_2 en SO_3 et en passant de SO_3 à H_2SO_4, 58 % [ou 53°B (1)].

Le problème de l'évacuation de la chaleur de réaction est très important dans le cas des phases gazeuses, à cause des difficultés déjà exposées

(1) Pour 1 kg de soufre mis en œuvre, 720 kcal pour passer de SO_2 à SO_3 et 470 de SO_3 à H_2SO_4.

au sujet du refroidissement des gaz. En somme, la chambre de plomb est à la fois un réfrigérant très puissant et un récipient avec agitation, celle-ci étant produite par les simples différences de température et de composition chimique ; de plus, elle met les gaz en contact avec la vapeur d'eau ou l'eau vésiculaire.

Les chambres tangentielles de Moritz présentent une grande surface par rapport au volume. Cette évolution donne une idée de la complexité pratique du problème. La pulvérisation d'eau exige d'ailleurs des dimensions minima ; elle constitue peut-être, avec l'augmentation des dimensions des appareils, la plus grande révolution de cette industrie. Autrefois la moyenne de production était de 10 t par 24 h ; elle est passée ensuite à 20 t, elle atteint maintenant 50 t au moins, tandis que la surface de plomb passait de 1 200 à 2 500 m².

Méthode de construction. — Ayant monté la cage, en bois ou fer, qui doit les supporter, on commence le montage des chambres en garnissant de plomb les rebords (ou lèche-frite) de la cuvette à acide ; on y assemble à plat (soudure plus facile) 2 ou 3 lés de plomb de la hauteur des rideaux en y fixant les bandes qui doivent servir d'attaches ; on soulève ensuite par des palans cette partie de rideau et on la suspend par le haut ; on achève alors de l'attacher à l'armature et on recommence ; il n'y a plus qu'à souder en « montant » ces ensembles entre eux.

Quand les rideaux sont finis, on prépare, toujours à plat, une partie de ciel sur un échafaudage roulant, installé entre temps ; on en achève le levage et on suspend ces fractions de ciel aux sommiers prévus à cet effet ; on termine en les raccordant entre elles.

Le fond de la cuvette est fait en dernier lieu.

Pour les tours et chambres cylindriques, on fait d'avance un moule en bois, sur lequel après l'avoir suspendu on applique le plomb et fait les soudures. On passe ensuite le plomb sur ses attaches.

Pour les chambres Mills-Packard, on construit un panneau en bois cintré ayant en largeur le 1/8 ou 1/10 de la circonférence de la chambre et de toute la hauteur de celle-ci ; on le suspend en l'inclinant et les plombiers travaillent sur lui ; après quoi on suspend dans l'axe un moule horizontal pour y faire le ciel. Naturellement, les attaches, cuvettes à eau et organes de réglage de l'eau sont préalablement soudés à plat.

Il faut éviter de marcher sur les plombs au cours du travail ou ne le faire qu'avec des chaussons, de peur d'amorcer des coupures ou des points faibles susceptibles de devenir des trous.

Procédés similaires. — La plupart des innovations sont fondées sur le remplacement des chambres par des tours vides (Gaillard), ou à empilages [packed cells américaines adjointes aux chambres et garnies de

briques ; Petersen garnies d'éléments fins pour des gaz pauvres en SO_2 [1]], ou encore avec agitation mécanique (Opl ou Schmiedel).

Dans le procédé Salsas Serra, les vitesses de circulation sont particulièrement grandes et les conditions de marche réglées pour de très hautes teneurs en oxydes de l'azote ; l'acide sulfurique étant alors produit très concentré, la tôle peut être substituée au plomb, même dans des tours sans garnitures en briques antiacides.

E. — ORGANES DE RÉACTION PAR CATALYSEURS SOLIDES

Dispositions générales.

Ces organes ont pris naissance avec le procédé de contact de la Badische ; on les retrouve dans la synthèse de l'alcool méthylique, procédé « de Payart », ainsi que dans certains modes de synthèse des hydrures et oxydes de l'azote (Haber, Claude). En général ils sont conçus suivant le modèle de la chaudière multitubulaire, le catalyseur étant placé dans les tubes (la division entre un grand nombre de tubes facilite le contact). On doit parfois construire les tubes sur le modèle des tubes de filtre précédemment étudiés, la masse filtrante étant remplacée par la masse catalytique.

Dans certains appareils, la masse est étendue sur des plateaux perforés que les gaz doivent traverser.

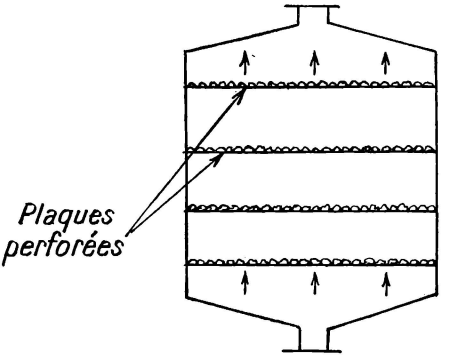


FIG. IX-9. — Catalyseur à plateaux.

On pourrait dire, en empruntant la terminologie des électriciens, que les éléments de la masse sont disposés tantôt en série, tantôt en parallèle : en fait, on réalise des lignes de séries ou des séries de lignes suivant une infinie variété de combinaisons. Il y a, en général, à mettre en balance une plus ou moins grande efficacité (se traduisant par un plus grand pourcentage transformé) et une plus ou moins grande perte de charge (se traduisant par des kilowatts consommés au ventilateur ou à la soufflerie ; à ce point de vue, le contact est souvent très dur, les centrifuges ne suffiraient pas et il faut avoir recours à des Roots ou analogues).

Voir partie théorique.

En gros, on a le choix entre deux solutions, ayant chacune ses avantages et ses inconvénients.

(1) On a signalé récemment un Petersen travaillant avec du gaz à 1,5 % de SO_2 (récupération dans une fabrique de silicate de soude).

I. — Pression atmosphérique, d'où machinerie encombrante, mais sans danger et n'exigeant que peu de force motrice.

II. — Pressions élevées, appareils beaucoup plus petits, mais gros consommateurs de courant électrique et dangereux (se rappeler que, déjà par lui-même, le banal compresseur d'oxygène est dangereux). Quelques traces de vapeur d'huile suffisent à y provoquer des explosions. Si l'on comprime H, des traces de O ont le même inconvénient.

Notons par exemple que, pour la réaction $CO + H_2O$, l'action de la pression n'est pas indispensable et que néanmoins on y a recours (30 kg), le rendement énergétique étant, au total, meilleur.

Il y a donc compétition entre les facteurs sécurité et économie.

Si l'on se reporte aux premiers systèmes préconisés, on trouve, après les dispositifs de la Badische Anilin, le Grillo-Schrœder, sorte de colonne de 2 m de diamètre et de 4 m de haut, avec une série de plateaux horizontaux perforés, sur lesquels reposent les masses catalytiques en couches de 10 à 12 cm de haut. Puis ce fut le Tentelew, composé d'une chambre de réaction à 14 plateaux, assez analogue au précédent, mais surmonté d'une chambre de dissipation d'un plus grand diamètre et de 1,20 m de haut seulement. On se rend compte sur les figures 9 et 10 de ces dispositifs.

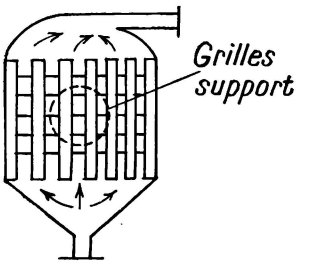


Fig. IX-10.
Catalyseur à tubes.

De nos jours tous ces appareils sont très soigneusement calorifugés, les chaleurs à dissiper étant recueillies par des dispositifs d'échange et aucune calorie ne devant, autant que possible, être perdue, puisqu'on s'efforce de les utiliser pour couvrir d'autres besoins et économiser combustible et courant électrique.

Sur le calorifuge, on dispose parfois un enduit étanche et on se dispense de bâtiment.

Ce sont des appareils analogues, mais plus petits, qui servent à la fabrication catalytique de l'anhydride phtalique (vapeurs de naphtalène et air) par V_2O_3.

Divers types de masses catalytiques.

On peut distinguer :

1° les masses, métal ou oxyde (rarement sulfure), telles que fer, nickel, cuivre, cobalt, vanadium et naturellement platine ;

2° les supports, dont le premier a été l'amiante, utilisés principalement pour le cobalt, le vanadium et le platine ;

3° les promoteurs, par exemple le mercure qui, pour l'anthraquinone, permet de passer de la variété α à la variété β.

Dans ces industries, un gros écueil est le danger d'empoisonnement des masses : l'arsenic est funeste au platine, l'eau même est une cause de difficultés, il faut toujours travailler avec des gaz secs et l'épuration doit être poussée très loin, surtout pour certaines impuretés.

On observe enfin des phénomènes de vieillissement qui semblent dus à un changement de structure de l'élément catalyseur accompagné d'agglomération (Sintering).

Ce phénomène est parfois favorable, en ce sens que si, au début, la catalyse donne une forte proportion d'un produit peu intéressant, cette proportion se modifie au bout de quelque temps de marche et on obtient en majeure partie le corps désiré ; mais, après une vie relativement longue, le rendement du catalyseur baisse d'une façon définitive. On connaît, il est vrai, des procédés de traitement permettant de le régénérer, mais non sans des suspensions de marche et manutentions compliquées.

Vie des catalyseurs.

Ainsi est-on amené à parler de la vie d'un catalyseur. Le cuivre, utilisé pour le méthanol, dure un mois et demi environ ; le cobalt (pour l'essence synthétique) environ 6 mois ; le fer (pour l'ammoniaque) 2 ans ; le vanadium (pour l'acide sulfurique) au moins 10 ans ; le nickel (pour l'hydrogénation des corps gras) est susceptible aussi d'une vie très longue.

Deux éléments importants du prix de revient et de la constitution de l'appareillage sont :

1° La consommation d'énergie, par exemple, qui est pour l'acide sulfurique de 50 kWh/t en moyenne et pour l'essence synthétique 0,5 kWh/kg.

2° La durée de contact qui, pour l'ammoniaque Haber, est de 20 s environ, 5 seulement contre l'ammoniaque Claude, et 2 à 4 pour l'acide sulfurique.

Voici quelques exemples d'appareillages :

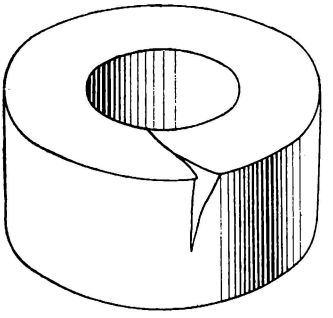
Appareillage des procédés Claude et Haber.

Rappelons que Claude d'une part et Haber de l'autre ont eu à vaincre des difficultés bien différentes. Le premier, aidant le catalyseur par des pressions énormes, doit refroidir à cause de la température élevée due à la chaleur de réaction ; Haber au contraire doit réchauffer (1).

Dans le procédé Claude, si justement célèbre aujourd'hui, on tra-

(1) Voir chap. XVII une courbe montrant l'influence de la pression pour cette synthèse (fig. XVII-3).

vaille à 1 000 atm ; les gaz réagissent dans un simple tube métallique. Les premiers tubes, très épais, refroidis par une circulation d'un liquide froid à l'extérieur — froid, au moins relatif puisque c'est du plomb fondu — ont claqué parce que, sous les grosses épaisseurs nécessitées par la pression, le métal n'est plus très bon conducteur de la chaleur. C'est donc dans le tube même que devra se faire l'échange de température : le gaz entre par l'extérieur, comprimé mais relativement froid (500°C), et circule ensuite dans un deuxième tube intérieur, rempli du catalyseur, tube qui peut être mince, puisque les 1 000 atm règnent à la fois au dedans et au dehors (fig. 11 et 12).



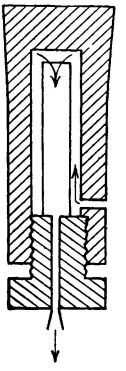


Fig. IX-11 et 12.
Schéma G. Claude.

En fin de compte, une disposition très fréquemment employée par Claude comporte :

1° un tube rempli de masse déjà vieille et en couche de forte épaisseur ;

2° deux tubes à la suite, en parallèle ;

3° après ceux-là, deux tubes en série (cela parce que le volume de gaz va en décroissant).

Les tubes ont un diamètre de 10 cm et une longueur de 1,50 m.

Une telle unité donne 5 t par jour.

Dans le procédé de Haber, au contraire, il y a un véritable échangeur de température, destiné à réchauffer le gaz avant son entrée dans le tube catalyseur, afin que la température ne s'y élève pas d'une façon excessive ; c'est là une remarquable application du calcul des chaleurs de réaction.

Précisons bien le rôle de l'échangeur de Haber : le gaz arrive au tube convertisseur juste à la température suffisante et en sort avec un excès de température modéré ; aussitôt après, il cède cet excès, dans l'échangeur, au gaz qui arrive, et cela avec un réglage de débit qui le refroidit convenablement, tout en réchauffant l'autre au point exactement désiré.

Appareillage pour l'essence synthétique.

Burton utilisait une chaudière ou une chambre de 50 m³ environ où, sous 5 à 6 atm de pression, à 400-450°C, se passaient successivement :

1° un chauffage pour chasser l'eau ;

2° le chauffage définitif pour la réaction.

Ensuite, on chassait le produit dans un serpentin, où se recueillaient les parties les plus volatiles, suivi d'un déphlegmateur pour les produits lourds. Ce procédé était discontinu.

Cross, qui travaillait à 40-45 kg/cm^2 et 500°C, employait successivement des tubes de surchauffe, puis des chambres de réaction.

Bergius enfin travaille avec des pressions d'hydrogène élevées pour obtenir même des huiles très visqueuses avec, comme catalyseur, des métaux, en tournure ou en poudre, ou des oxydes (titane, aluminium ou zinc).

Pictet a même utilisé des cornues avec, comme catalyseur, Al_2Cl_3 en phase liquide.

En faisant passer le gaz à l'eau sur du nickel, on obtient le méthane, peu intéressant. Sur le fer au contraire, le mélange enrichi en hydrogène et en présence d'eau, sous pression et température élevées, se transforme en un mélange carburant, surtout si on additionne le fer d'un peu de cobalt. Le support est en général le kieselguhr. On opère soit à pression ordinaire, soit à quelques kilogrammes par centimètre carré, ce qui prolonge la vie du catalyseur (procédé Fischer).

Tours avec catalyseur en mouvement.

Citons une ingénieuse disposition, adoptée dans le procédé Mannheim (catalyse de SO_2 par l'oxyde de fer — en fait, les résidus de pyrite) : la masse ne servait qu'une fois, le gaz passait par une tour où les résidus tombaient par la simple gravité et étaient ensuite évacués. Malheureusement, comme on le verra, la réaction était très incomplète. Ce principe a été abandonné mais il a, de nos jours, été remis en honneur pour d'autres catalyses ; on en donnera des exemples plus loin, car il a inspiré le système du « fluid catalyst ».

Appareillage pour le procédé de contact de l'acide sulfurique.

Le principe de ce procédé est de produire la transformation de l'anhydride sulfureux en sulfurique par l'action de corps qui ne semblent pas participer aux réactions et, par suite, se conservent à peu près indéfiniment. On a pensé d'abord qu'ils exerçaient une simple action de contact, d'où le nom.

Ont été employés à cette fin la mousse de platine d'abord, puis l'acide vanadique. Citons aussi les résidus de pyrite, matière peu précieuse qui peut jouer ce rôle, mais avec lesquels on ne peut guère transformer plus de 80 % du SO_2 contenu dans le gaz, de sorte que, pour ne pas perdre une matière précieuse, il faut achever le traitement en faisant passer le courant gazeux dans un deuxième convertisseur sur l'un des

deux autres catalyseurs ; d'où une complication d'outillage faisant perdre l'avantage de l'emploi des résidus. Aussi ce système tend-il à disparaître.

La grosse difficulté du contact est d'exiger des gaz secs, propres et de température peu élevée, sinon la masse catalytique s'altère vite. L'emploi du Cottrell est donc une nécessité. De là, les gaz doivent passer dans une tour arrosée d'acide, dite Glover, qui les sèche (dimensions comparables aux Glover des chambres de plomb). Ensuite, vient une chaudière de refroidissement, fonctionnant en échangeur de température et fournissant de la vapeur d'eau utilisable lorsque le sulfureux est produit par le soufre ou le flash-roasting de la pyrite. Peut-être parviendra-t-on à réaliser cette récupération même avec des fours mécaniques. Enfin, un deuxième Cottrell sépare les vésicules de liquide.

Dans le cas de fours à soufre, il suffit d'un préséchage de l'air, dans un scrubber à acide ; le Glover est inutile, ainsi que le deuxième Cottrell (le premier peut même être remplacé par un filtre à silex Krebs).

La catalyse proprement dite doit s'effectuer à une température peu élevée ; elle dégage en effet beaucoup de chaleur (voir, dans la fabrication par les chambres de plomb, les quantités de chaleur, dégagées par la réaction). D'autre part, si la température s'élève trop, l'anhydride sulfurique produit se décompose et rétrograde en sulfureux et oxygène. Il faut donc partir d'un gaz à une température modérée.

On monte en général les catalyseurs à double ou triple effet, et ils fonctionnent en même temps comme échangeurs : le sulfureux, entrant à peu près froid, recueille, par sa circulation de l'autre côté de la paroi où se fait la réaction, l'excès de chaleur de celle-ci. Il s'ensuit que, lors du refroidissement préalable des gaz en provenance des fours, il y a tout intérêt à refroidir d'un seul coup à température assez basse en récupérant le plus possible de la chaleur de ces gaz sans tomber au-dessous de la température d'amorçage de la réaction.

Les catalyseurs sont de gros tubes à l'intérieur desquels est disposé un faisceau tubulaire de petits tubes contenant, sur des grilles métalliques, la matière de contact. Le gaz arrive des refroidisseurs (ou du précédent catalyseur) par l'extérieur du faisceau, pénètre dans celui-ci et ressort chargé d'une forte proportion de sulfurique. Moritz donne à l'appareil la forme d'une chaudière à bouilleur. Kuhlmann préfère la caisse en forme de tour (voir fig. 13).

De là il est dirigé sur des absorbeurs : ce sont des tours où ruisselle de l'acide à 98 % de monohydrate, car le sulfurique ne se dissout bien que dans de l'acide déjà très concentré ; il traverserait l'eau ou l'acide faible sans s'y fixer.

L'acide très concentré ainsi obtenu, dit oléum, passe dans un réfrigérant, car il a été chauffé par la dissolution du sulfurique dans le peu d'eau qu'il contient, cette réaction même étant exothermique.

Une pompe à acide puise dans l'absorbeur et le produit est divisé en deux parts, l'une qui constitue le résultat disponible de la fabrication, l'autre qui, additionnée d'un peu d'eau pour la ramener à 98 %, retourne à l'absorbeur pour y recueillir le sulfurique venant des catalyseurs.

L'appareil est en majeure partie constitué par de la tôle, l'acide sulfurique très concentré n'attaquant pas le fer, mais corrodant le plomb. Une difficulté se présente lorsqu'on utilise une partie de l'oléum à fabriquer des superphosphates, c'est de le ramener à 53°B, puisqu'on ne peut employer ni le plomb que l'oléum attaque, ni la tôle que le 53°B ronge ; il y a là une petite zone de jonction qui nécessitait autrefois l'emploi du grès. Aujourd'hui on opte plutôt pour un acier inoxydable 18/8, réfractaire aux deux qualités d'acide.

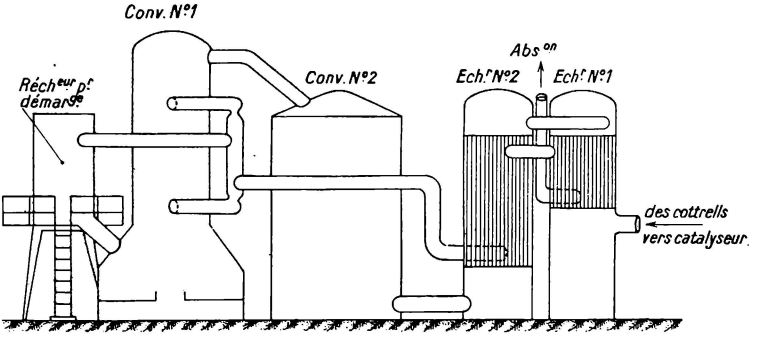


FIG. IX-13. — Schéma d'une catalyse Kuhlmann, H_2SO_4 de contact.

La conduite des appareils à oléum est très simple : il suffit de maintenir un débit de gaz constant et, s'il varie, d'intervenir pour maintenir constantes les températures de catalyse. Pour cela, on agit soit sur l'arrivée d'air aux fours, soit sur l'air additionnel introduit, au début du cycle, en quantité légèrement excédentaire pour permettre ce réglage.

On doit aussi surveiller le titre de l'acide produit ; s'il s'élevait par trop, on ajouterait un peu plus d'eau à l'endroit où nous avons signalé cette addition permanente d'eau.

Toute cette surveillance est facilitée par l'emploi d'appareils de contrôle, généralement électriques, très perfectionnés et très coûteux, mais que la propreté des gaz employés et des acides obtenus n'empêche pas de fonctionner, comme cela se produirait dans le procédé des chambres de plomb.

Parfois, il y a asservissement des organes de réglage à ceux de contrôle.

La principale originalité de ces ensembles est la combinaison de dispositifs de matériels à effet chimique et d'autres à effet thermique.

Autres catalyses.

Une curieuse application en petit de ces procédés est l'oxydation catalytique de l'ammoniaque pour les chambres de plomb.

Depuis qu'ont été inventés des procédés catalytiques pour obtenir les oxydes de l'azote à partir de l'ammoniaque (qui se trouve à bon marché dans les eaux ammoniacales, résidu des usines à gaz ou qu'on fabrique par synthèse), on a songé à se passer de nitrate et d'acide nitrique dans les appareils à chambres de plomb.

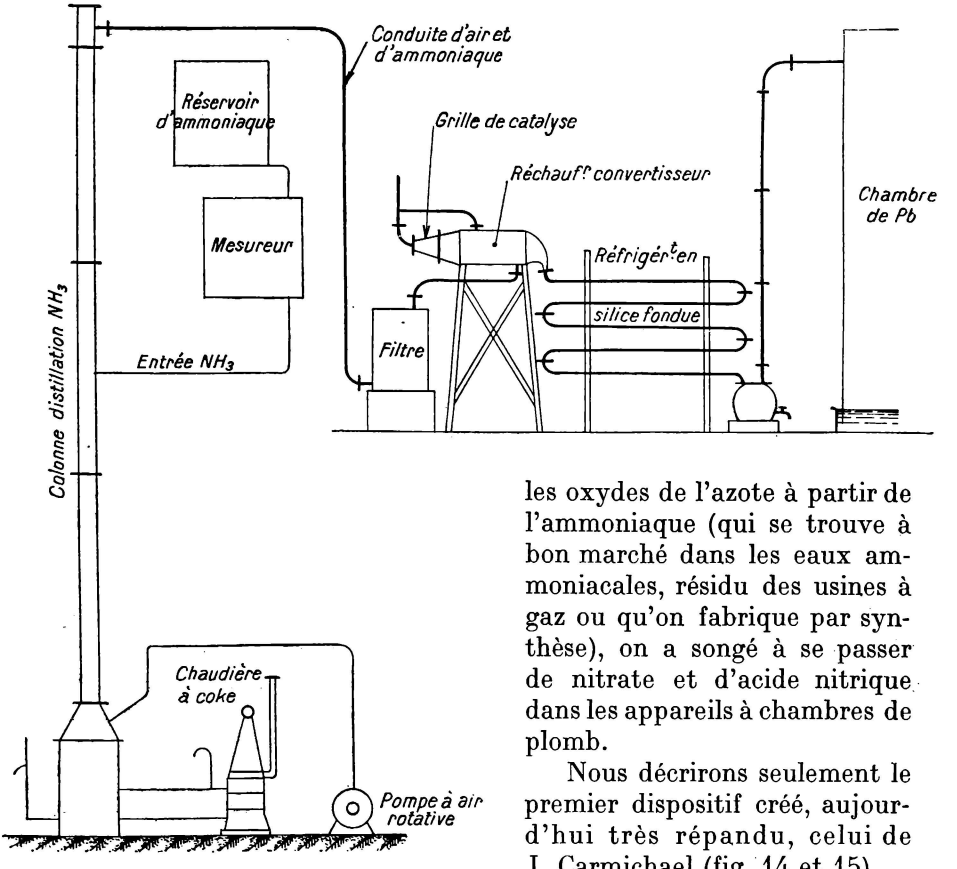


FIG. IX-14 et 15. — Flow-Sheet oxydation NH_3 pour chambres de plomb (système Carmichael).

Nous décrirons seulement le premier dispositif créé, aujourd'hui très répandu, celui de J. Carmichael (fig. 14 et 15).

Une petite chaudière et une pompe à air rotative permettent de distiller l'eau ammoniacale; l'eau pure revient à la chaudière, le gaz ammoniac lui-même, après filtrage, passe dans un réchauffeur et de là dans le catalyseur, qui rougit à cause de la chaleur dégagée par la réaction.

Le gaz (oxydes de l'azote) sort chaud et, après avoir servi de fluide chauffant dans le réchauffeur dont nous venons de parler, ce qui le

refroidit un peu, achève son refroidissement dans un réfrigérant en quartz fondu ou en métal inoxydable. Il se rend de là dans un vase en grès, puis, à travers une cloche en verre qui permet de voir sa couleur, dans la chambre de plomb.

Pour démarrer, il faut légèrement chauffer le catalyseur avec une flamme d'hydrogène ; après quoi il n'est plus besoin de chauffer.

Le réglage se fait en agissant sur le débit d'ammoniaque et sur le débit d'air. Comme la pompe qui fournit celui-ci est à débit constant, on la prévoit un peu trop forte, et un robinet, placé sur son refoulement, permet de rejeter l'excès d'air dans l'atmosphère.

En augmentant ou diminuant le débit de ce robinet, on fait passer plus ou moins d'air, ce qui a pour effet d'entraîner vers le catalyseur plus ou moins de gaz ammoniac.

Des appareils de contrôle permettent de mesurer le débit d'air (petit compteur) et celui du liquide ammoniacal (tube gradué).

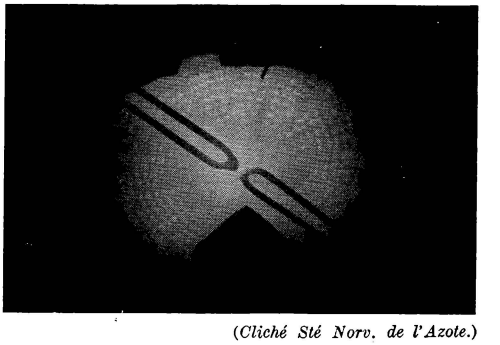
Le chambrier peut donc augmenter ou diminuer l'arrivée de produits nitrés, comme avec n'importe quel système d'alimentation au nitrate ; cela ne complique en rien la conduite des chambres. On pourrait même dire « au contraire », car l'ouvrier dispose d'instruments de mesure plus précis qu'avec le nitrate et sait mieux ce qu'il fait.

Les divers appareils plus récents que le Carmichael (Moritz, Kaltenbach et autres en France) n'en diffèrent pas essentiellement.

F. — SYNTHÈSES PAR LES HAUTES TEMPÉRATURES

Captation de l'azote (procédé norvégien).

Il ne faut pas oublier le vieux procédé Birkeland-Eyde, qui continue encore à se défendre partout où le courant électrique est bon marché. Pas de catalyseur, mais des fours électriques d'un type très spécial, cylindres fortement garnis de matériaux réfractaires où un arc électrique à courant alternatif entretient, dans une cavité de 3 m de diamètre et 3 m³ de contenance environ, une température de 3 000°C. Les gaz à leur sortie vont vaporiser de l'eau dans des chaudières et de là vont aux tours d'absorption que nous retrouvons dans le procédé Haber ou Claude.



(*Cliché Sté Norv. de l'Azote.*)

FIG. IX-16.
Arc électrique du four Birkeland-Eyde.

Des fours électriques à trois électrodes, pour courant triphasé, ont aussi été construits en Angleterre.

Dans tous les cas, un électroaimant agit sur la flamme pour lui faire prendre la forme d'un disque. Avec ses briques, le four mesure 3,50 m de diamètre et 1,50 m de profondeur pour une puissance de 1 000 kW, fixant environ 0,022 kg de N par kilowattheure (fig. 16).

Il faut considérer ce dispositif comme un prototype qui pourra, comme on le verra plus loin, présenter d'autres applications pour d'autres systèmes gazeux sous de hautes températures.

Cracking.

Pour terminer, disons un mot des industries modernes du cracking. Ce terme a désigné à l'origine les opérations ayant pour but de transformer les hydrocarbures lourds du goudron en hydrocarbures légers, convenant pour les essences. Il a été ensuite étendu à toute opération ayant pour but de dissocier, au besoin par un catalyseur, un composé gazeux.

Les Allemands, pendant la guerre, contraints à une autarcie forcenée et considérant le soufre comme une rareté, ont procédé à des récupérations étranges qu'on a aussi appelées cracking. Par exemple, dans les résidus sulfonitriques provenant des usines d'explosifs, ils considéraient les produits à base de soufre comme plus précieux que ceux à base d'azote ; ils dissociaient donc H_2SO_4 par une température plus élevée et le mélange sulfureux-sulfurique obtenu, facilement séparable, était recombiné par contact.

On nomme aussi cracking le procédé consistant à traiter le méthane de synthèse pour séparer H et C et récupérer H_2 et CO séparément. Car le but de la synthèse CO + H est de recueillir les hydrocarbures moyens constituant des essences, à la rigueur propane et butane, qui ont une valeur marchande. Le méthane est au contraire un sous-produit, car on en recueille plus qu'on n'en peut utiliser ; c'est une perte, non pas de C qui n'est pas rare, mais de H qui coûte cher à produire, d'où la dangereuse opération (car CH_4 + O est détonant) dont nous venons de parler.

Acétylène à l'arc.

Citons, comme exemple s'apparentant à la fois au cracking et au procédé norvégien, la synthèse de l'acétylène, procédé Berthelot, qu'on a longtemps essayé en vain de rendre industriel. Les Allemands y ont réussi depuis peu, en partant du méthane, naturel ou de synthèse, que l'on traite à 1 300°C dans un four électrique de 0,5-1,3 m. Un courant de gaz à 1 000 m/s se transforme sans doute d'abord en C + H, puis en C_2H_2, avec une consommation de 11 kWh/t (pour C_2Ca, il en faut 13). Par échange, le gaz sortant permet d'opérer un préchauffage du gaz entrant.

G. — LES CONVERTISSEURS DE CATALYSE EN ORGANIQUE

Catalyseurs spéciaux.

Le catalyseur le plus courant, en chimie organique, est le catalyseur à tubes qui a été décrit plus haut. Pour le refroidissement, on utilise des circulations d'eau, de vapeur d'eau, ou même (anhydride phtalique) de vapeur de mercure : on a, dans ce dernier cas, le catalyseur à cornes, ainsi nommé des deux tubes à ailettes qui le surmontent, où le mercure se condense pour retomber dans le circuit, la chaleur de condensation étant ou non récupérée. Par la présence d'un gaz inerte à pression variable, on peut modifier le point de condensation du mercure et par suite la température de réaction. Dans le cracking du tétrachloréthane en trichloréthylène, c'est de la vapeur d'eau sèche qui entoure les tubes.

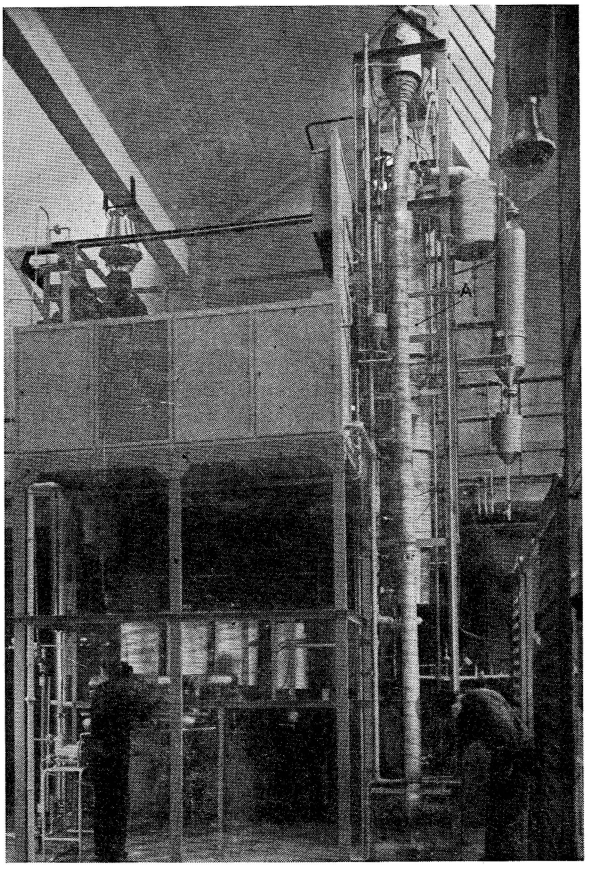
Citons seulement trois exemples de catalyseurs d'un autre modèle : les Allemands, pour l'acide maléique et pour la déshydrogénation du butadiène (fabrication du caoutchouc synthétique) (1), ont utilisé des caisses où sont noyées plusieurs couches de serpentins en spirales planes. Ceux-ci sont reliés à des organes distributeurs, permettant de les chauffer, de les mitiger ou de les refroidir. Il s'agit de masses de très courte durée (quelques semaines) et ayant tendance à durcir (par exemple, pour la deuxième application, coke imprégné de phosphate monosodique et d'un peu d'acide phosphorique). L'avantage est qu'on peut déplacer la réaction dans la masse, quand elle commence à s'épuiser, et démolir celle-ci au marteau-piqueur quand elle est hors service.

Pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrolène, on emploie un catalyseur à tubes, mais sans calandre (26 tubes de diamètre 220 mm), placé dans une chambre en maçonnerie, surmontée d'un dôme supérieur, où circulent en hélice (grâce à des tôles chicanes) des gaz de gazogène. Les tubes sont en ferrosilicium (avec un peu de chrome et de manganèse) en 5 mm et doublés intérieurement par 3 mm de cupromanganèse (le premier métal aurait un effet crackant) (2). Les fumées sont recyclées. On peut en rapprocher un catalyseur allemand pour anhydride phtalique (1 200 tubes de 20 mm, ce qui est normal) dans lequel les tubes sont en couronne près de la paroi avec, au centre, un agitateur à hélice, brassant un liquide constitué par un eutectique de nitrate et nitrite, lui-même refroidi par des tubes de 25 mm environ, passant entre la couronne de tubes de catalyse et l'agitateur, et où circule un courant d'air. Le sel fondu circule aussi dans la double paroi et le tout fait un ensemble de 2,50 à 3 m de diamètre et de 3 m de haut.

(1) Buna, procédé Reppe.
(2) La masse comporte ZnO (78 %), Al_2O_3 (8 %), CaO (5 %), MgO (2 %), Co_2O_3 (2 %), K_2O (2 %).

Fluid-catalyst.

Enfin, mentionnons le *fluid-catalyst* américain pour le cracking du pétrole, avec sa masse d'argile (1) qui parcourt l'appareil en forme de colonne avec les vapeurs, est séparée par des cyclones, et peut être recyclée, comme



(Cliché Institut du Pétrole.)

FIG. IX-17. — Usine pilote Catalyse Fluide.
N. B. — On voit en A le tube réacteur au second plan.

les vapeurs elles-mêmes. On peut voir cet appareil à l'Institut du Pétrole à Rueil (conception à rapprocher du catalyseur Mannheim, précédemment cité) (fig. 17).

Nous y reviendrons d'ailleurs au chapitre X.

(1) Imprégnée du catalyseur propre à chaque opération.

H. — SÉPARATION DES MÉLANGES GAZEUX

Il nous reste à dire quelques mots de la séparation des mélanges gazeux pour laquelle on a recours à trois procédés principaux : dissolution, réaction chimique, liquéfaction (cette dernière pour l'oxygène de l'air et l'hydrogène du gaz à l'eau). C'est le troisième procédé qui demande le plus d'explications.

Liquéfaction.

Linde et Claude compriment l'air, puis le détendent, nous l'avons vu, par deux méthodes fondées sur des observations théoriques très différentes ; le second a réussi à utiliser le travail de détente en étudiant et en inventant un lubrifiant pour basses températures, l'éther de pétrole qui, dans ces conditions, est visqueux. Belle leçon d'indépendance d'esprit à retenir.

La liquéfaction même peut être conduite de façon à liquéfier soit un seul des éléments du mélange, soit les deux.

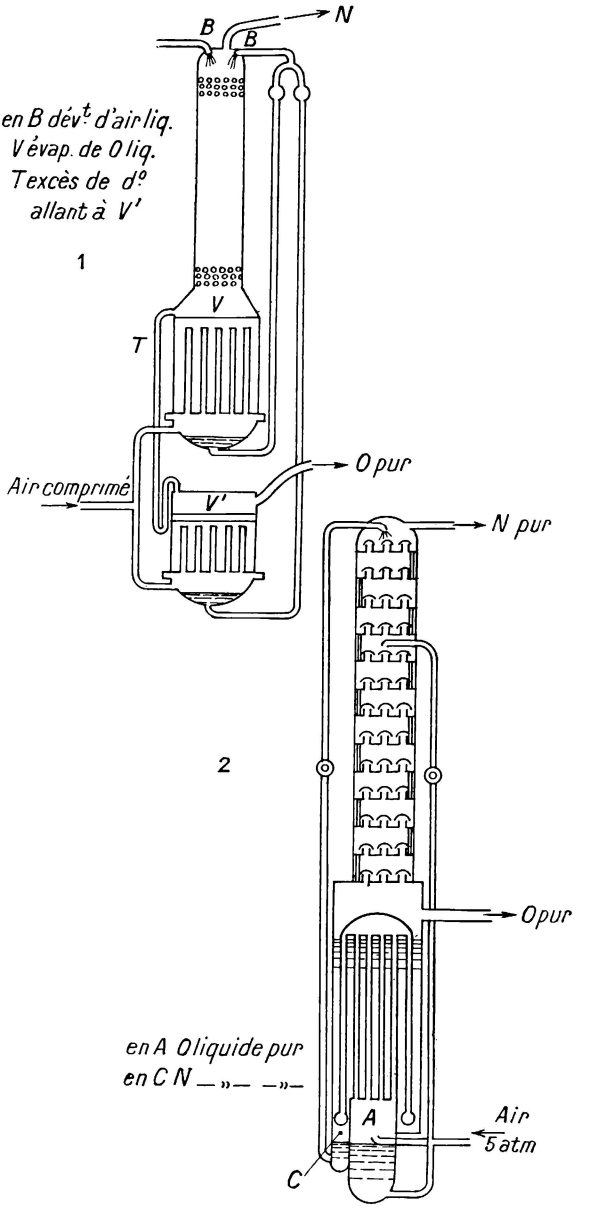
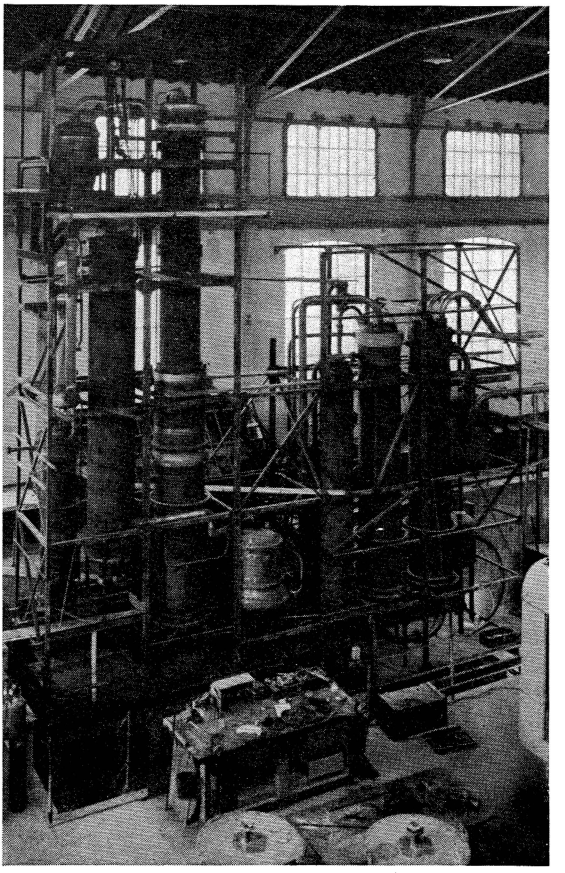


FIG. IX-18. — Liquéfaction de l'air.
1 : système Linde ; 2 : système Claude.

On sépare les trois liquides, si l'on peut dire, par un courant d'air qui, à son tour, ira à la liquéfaction. Ainsi deux processus différents :

1° Si l'on chauffe l'air liquide par le courant d'air entrant et que les gaz dégagés par cette vaporisation soient mêlés à ce courant entrant, qui liquéfie davantage d'oxygène et s'enrichit ainsi, on crée un véritable dispositif de colonne de rectification ; l'air liquide est versé au haut d'une colonne, descend et s'enrichit en O tandis que, de la partie supérieure, part un courant d'azote presque pur. Au bas, on a de l'oxygène liquide presque pur : c'est le procédé Linde (fig. 18) ; on opère ici par évaporations successives.



(*Cliché Air Liquide.*)

FIG. IX-19. — Appareil d'extraction d'hydrogène sur fours à coke 10 000 m³/h.

2° Claude, améliorant ce procédé, utilise au contraire la liquéfaction successive. Dans ce cas, c'est le liquide qui s'enrichit en condensant de plus en plus d'oxygène, mais alors l'air arrive par le bas. L'azote est dégagé par le haut ou peut être recueilli à l'état liquide (1).

C'est encore Claude qui a résolu le problème de séparer par liquéfaction l'hydrogène des gaz des fours à coke. Le point difficile était encore le lubrifiant ; il l'a résolu en faisant un peu d'azote qui, liquéfié, sert à graisser. Rappelons que Haber y parvenait en décomposant H_2O vapeur par Fe au prix d'une consommation très importante de combustible et de la perte de l'oxygène (fig. 19).

(1) Récemment, ayant reconnu l'intérêt de produire l'oxygène, même un peu souillé d'azote, sans pression, la Société *L'Air liquide* a mis au point l'appareil dit Oxyton, à rendement très élevé, où s'utilise même l'énergie du gaz liquide et où l'emploi de turbo-compresseurs a été généralisé.

Réaction chimique.

Dans le procédé Birkeland-Eyde, les NO se séparent de l'azote en excès par lavage à l'eau de chaux et ensuite à l'eau effectué dans des tours ; l'ammoniac Haber ou Claude est souvent recueilli dans H_2SO_4 pour former du sulfate d'ammoniaque, produit qui possède un large marché. Ce seront les seuls exemples que nous citerons des deux autres procédés de séparation.

Divers.

Dans le procédé de contact, H_2SO_4 une fois formé est séparé de l'air dans une série de récipients en tôle, sortes de chaudières où l'on introduit, en sens inverse, du courant gazeux, et d'un mélange d'acide et d'eau dont la teneur en H_2SO_4 s'élève de plus en plus au cours de son passage dans des récipients successifs.

On peut voir, ici comme dans d'autres cas déjà signalés précédemment, deux tendances différentes : les uns opèrent par barbotage suivant schéma fig. VII-17, sans souci de la puissance requise pour la circulation des gaz ; d'autres préfèrent opérer par léchage, comme il a été représenté à la figure VII-28. Dans tous les cas, il faut traverser plusieurs couches de liquide ou lécher plusieurs surfaces pour obtenir une absorption à peu près totale.

De nos jours, on tend de plus en plus à adopter un système, dérivé de celui des tours, avec enveloppe d'eau refroidissante (ruissellement extérieur) et plusieurs phases d'absorption.

Ici encore, la comparaison des avantages et inconvénients s'établit par comparaison entre les kilowatts requis et les pertes de produits évitées.

Pour terminer, appelons l'attention sur le fait, facile à constater dans toutes les descriptions du présent chapitre, que l'on s'efforce de créer des ensembles toujours plus puissants et à marche continue, ce qui corrobore les principes exposés au chapitre premier.

CHAPITRE X

DESCRIPTION D'ENSEMBLES ET DE FABRICATIONS MODERNES

Plusieurs allusions ont déjà été faites à ces assemblages des machines décrites précédemment et auxquels on peut donner le nom d'ensembles ; ils sont en général caractérisés d'une part par la succession des appareils utilisés, ce qu'on appelle le « flow-sheet », d'autre part par la disposition de

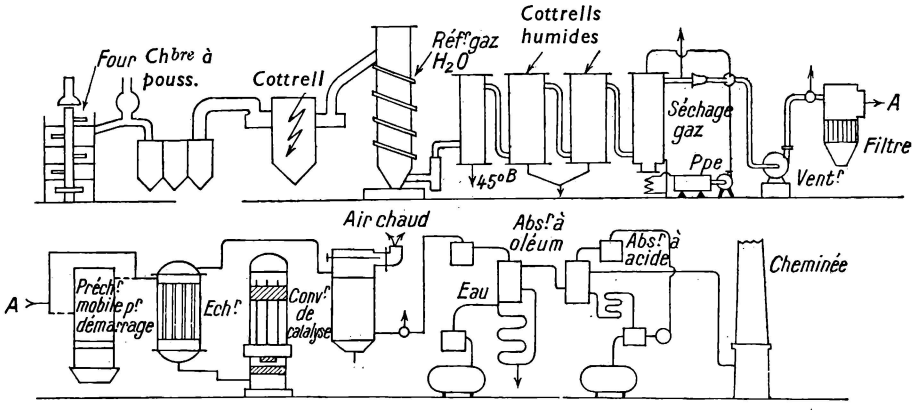


FIG. X-1. — Flow-Sheet Usine H_2SO_4 par contact Ludwigshafen comprenant :

1° 2 fours Lurgi de 70/75 t/j de pyrite en eau ; 7 fours Wedge 25 t/j ; 5 fours Herreshof 20 t/j ; 4 fours à main 35 t j pour pyrites en rocher ;
2° 5 convertisseurs 50 t à tubes de porcelaine ; 7 convertisseurs 35 t ;
3° 5 absorbeurs à Oléum ; 9 absorbeurs à acide (à empilage).

ces appareils. On trouvera des exemples des uns et des autres, groupés comme suit :

I. — Industrie minérale ; II. — Industrie organique, Techniques générales ; III. — Industrie organique, Techniques particulières.

Dans cette dernière catégorie, la plus abondante, on suivra l'ordre du chapitre III, dans la mesure du possible, car souvent chaque ensemble comporte plusieurs opérations.

I. — INDUSTRIE MINÉRALE

Nous avons déjà donné des vues sur les ensembles de l'industrie de l'*acide sulfurique* ; nous les complèterons par un flow-sheet de la même catégorie à Ludwigshafen, extrait du *B. I. O. S.* 260 (fig. 1).

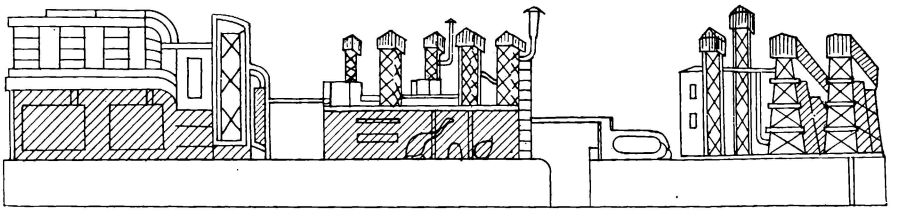


FIG. X-2. — Usine d'azote.

Ajoutons-y une esquisse d'une vue d'usine d'*oxydes de l'azote* (fig. 2).

Quelques détails vont aussi être donnés sur le procédé courant en Allemagne de liquéfaction de l'air, en opposition avec le procédé Claude qui reste préconisé par les Français et est assez répandu aux U. S. A., à Trail par exemple.

Alors que G. Claude, pour rendre économique la liquéfaction de l'air, est parti d'un principe différent de celui de ses devanciers en donnant la priorité aux considérations énergétiques, les Allemands ont cherché à perfectionner la méthode de Linde en y apportant des modifications de détail. De là est sorti le *régénérateur de Fraenkl* dont la figure 3 indique la constitution et le flow-sheet (fig. 4) le mode d'utilisation.

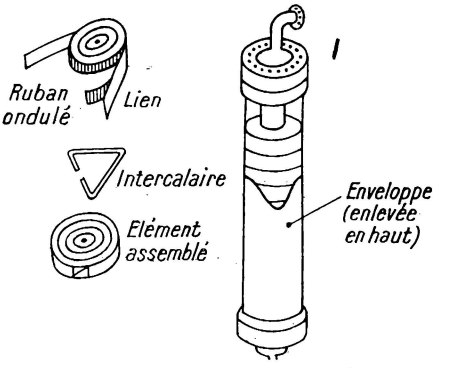


FIG. X-3. — Régénérateur Fränkl.

Le trajet du fluide est combiné de façon à le faire passer successivement, de bas en haut, dans chaque régénérateur, où se produit un refroidissement jusqu'au voisinage du point de rosée. Il passe ensuite à la base de la section haute pression où il entre dans la tour de fractionnement pour y être séparé en azote et oxygène. Ce dernier traverse alors la section basse pression de la tour, retourne au régénérateur à oxygène et le quitte

à la pression atmosphérique. L'azote est produit au sommet de la tour et, après échange de chaleur avec l'azote liquide de la section haute pression, est conduit au régénérateur à azote, constituant sa dernière étape.

Les deux régénérateurs fonctionnent périodiquement, afin que la chaleur emmagasinée par l'air pendant une phase soit ensuite transférée à l'oxygène ou à l'azote pendant la phase suivante du cycle (dont la durée est de 2 à 5 minutes). Il n'est pas rare de descendre ainsi à 3°K. Ces régénérateurs ont 1 m de diamètre et 4 à 5 m de haut. La majeure partie du CO_2 et de l'H_2O est prééliminée ; les impuretés de l'air du compres-

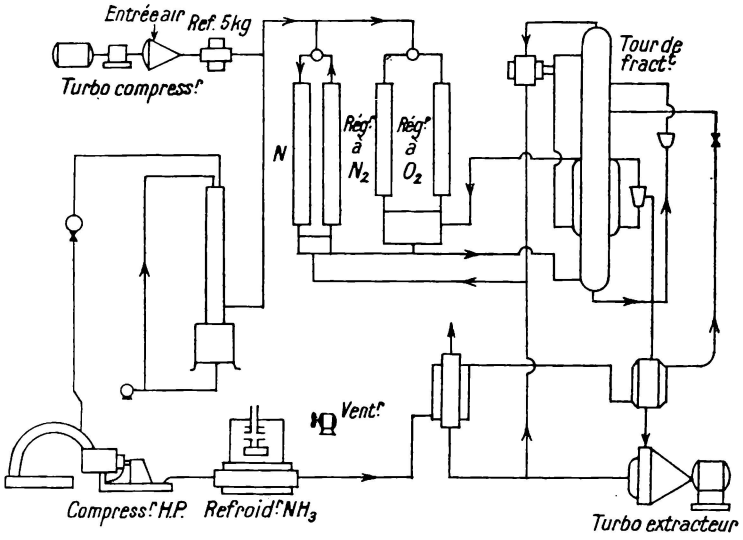


FIG. X-4. — Flow-Sheet Fränkl.

seur sont d'abord précipitées et extraites de ce fluide lors de son refroidissement dans le régénérateur, puis à la phase suivante sont évaporées dans l'excès de gaz. En un mot, elles sont extraites dans la phase de haute pression et rejetées dans celle de basse pression.

La température doit être contrôlée de très près.

Il n'a pas été effectué en Allemagne, dans ces dernières années, moins de 70 installations de ce système.

Pour en terminer avec l'industrie minérale, nous reproduisons les flow-sheets d'usines de *récupération du phosphore* dans le phosphate, au four électrique, telle qu'elle est pratiquée par Monsanto, et qui proviennent de l'*I. E. C.* de juin 1950 (fig. 5).

Pour le *chlore* (et NaOH), dont la production va croissant à cause de la rayonne et de toutes les industries organiques de synthèse, les Américains déclarent employer des cellules à diaphragme ou au mercure ; les

Allemands partent au contraire de sous-produits de ClH, d'où le procédé que nous verrons plus loin.

Aux U. S. A., où le NaCl est bon marché, ainsi que souvent le kilowatt, on cherche à avoir NaOH concentré, surtout pour satisfaire aux besoins de la rayonne. On emploie de grandes cellules de 15 000 A (20 anodes), densité de courant 25 à 30 A/m², le rendement atteint 95 %. Krebbs en a même construit de 24 000 A. On a aussi étudié l'emploi du mélange NO_3H + NaCl. Il faut une réserve de saumure de 3 000 m³. La *Diamond Alkali Co* procède à chaud, ce qui est plus rapide et moins encombrant. Appareils en général en acier (un a été fait nickelé). Les ions hydroxyles introduits à chaud par les carbonates de Ca et Mg, sont

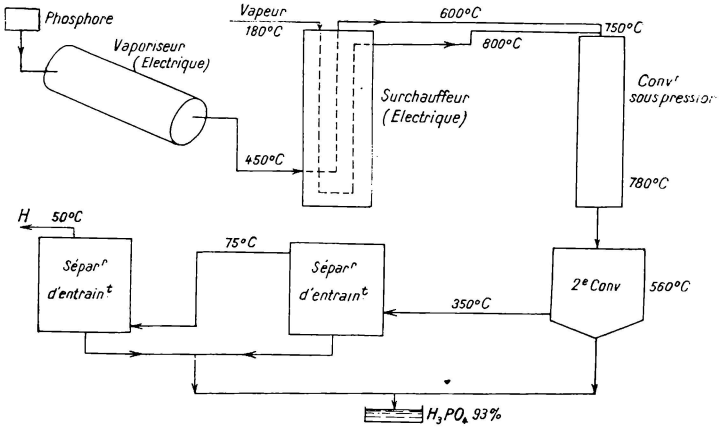


FIG. X-5. — Flow-Sheet de récupération du phosphore.

très gênants. Il y a d'abord un filtre à anthracite de diamètre 2,25 m, hauteur 1,60 m, préchauffage à 72°C, mélange avec le sel recyclé. Quatre appareils semblables sont installés. Il faut particulièrement veiller à la concentration de la saumure entrante et à celle de NaOH dans l'effluent; la durée des anodes en dépend.

On trouve ensuite un réchauffeur à 15°C environ, avec un mélangeur additionnel en Pyrex pour ajouter le ClH (le Pyrex évite l'emploi du plomb et du revêtement céramique et s'est révélé en fait moins coûteux). Les cellules sont à diaphragme, ce qui permet de diminuer leur encombrement et évite les sels hypochloreux. On recueille Cl et H (sur une cathode en acier), l'effluent à 10 % de NaOH et 16 % de sel non décomposé. Le tout travaille à la pression atmosphérique et consomme 10 000 A avec une perte inférieure à 4 %.

Le refroidisseur en Pyrex, composé d'un élément primaire de 350 m² et d'un secondaire de 90, ramène à 15°C ou au maximum 18°C (l'hydratation commence à 13°C environ). On assèche dans trois colonnes à plateaux

en céramique et deux en acier avec anneaux Raschig, celles-ci arrosées de H_2SO_4 à 98 %. Cinq pompes et trois scrubbers assurent le service des quatre unités groupées en deux appareils.

On liquéfiait le chlore à l'ammoniaque, mais les 3/4 en étaient utilisés sur place à l'état de gaz. Quand survint la guerre, il fallut, pour tout liquéfier, ajouter une unité qu'on choisit au fréon (prix de revient de 10 %

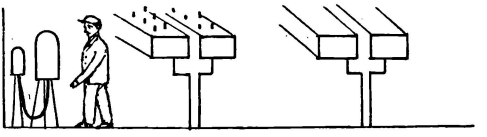


FIG. X-6. — Cellules à chlore en Allemagne.

inférieur et rendement de 2 % supérieur). On fabrique ClH en brûlant un mélange Cl + H.

Les Allemands employaient, avant la guerre, les cellules Billiter à diaphragme sans mercure (10 000 A par unité sous 4,4 V, densité de courant 1 000 A/m², rendement 94 %), couvercle en vinidur, fond à grille, collecteur à hydrogène au-dessous, anodes et cathodes en carbone à section triangulaire.

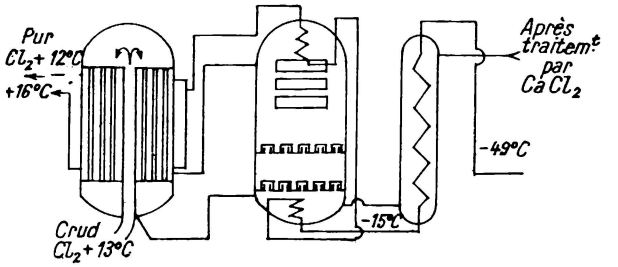


FIG. X-7. — Purification du chlore.

Mais, au cours de la dernière guerre, eux aussi ont évolué vers la cellule à mercure, remplaçant progressivement leurs anciennes installations (voir *B.I.O.S.*, n° 846), et sont arrivés à des unités de 20 000 Ah pour 4 m² de surface d'anode, et à peu près autant de cathode. Débit de mercure, 30 à 35 litres/s. Réchauffeur à plateaux (en colonne) pour la saumure, avant admission, jusqu'à 60-80°C (sortie des cellules à 50-70°C; gaz 98 % Cl_2, 0,3 H_2).

Un nettoyage hebdomadaire s'impose.

Ils ont constaté que la puissance prise par les pompes à mercure était en somme peu élevée (4 350 kWh par tonne de Cl_2, + 34 pour les auxiliaires).

Le NaOH destiné à la rayonne ne devait pas contenir plus de 0,8 % de NaCl, d'où filtrations et évaporations successives, à température décroissante, avec vide de plus en plus poussé.

On trouvera à la figure 6 un croquis de ces cellules, à la figure 7 un flow-sheet de la *purification du chlore à Höchst*, et à la figure 8 celui de la fabrication de ClH pur par combustion de $Cl_2 + H_2$.

Les ventilateurs étaient en ébonite.

Il y a eu aussi des épurateurs de chlore par filtres tubulaires remplis de laine de verre (Rheinfelden). Ludwigshafen avait des cellules agitées par disques rotatifs (fig. 9) rainurés comme dans les Strœder.

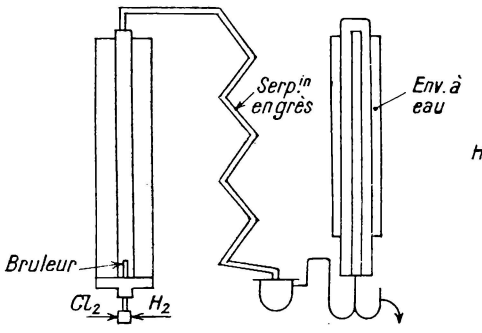


FIG. X-8. — Fabrication ClH de synthèse (avec excès de H).

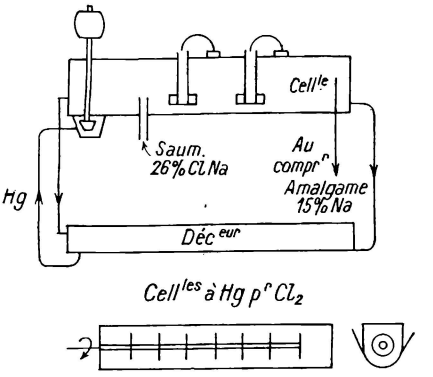


FIG. X-9.
Cellules à agitation.

Le *C. I. O. S.* XXIII-18 décrit la production, à Bad Lauterberg, de l'eau oxygénée par le procédé Pietsch et Adolf de l'Electrochemist Werke à Münich (breveté). Les réactions sont :

$$2NH_4HSO_4 \xrightarrow{+\ kW} (NH_4)_2S_2O_8 + H_2\ ;$$

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KHSO_4 \longrightarrow K_2S_2O_8 + 2NH_4HSO_4\ ;$$

$$K_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2KHSO_4 + H_2O_2.$$

Le persulfate ammoniacal en solution dans l'acide sulfurique, obtenu par électrolyse, réagit sur le bisulfate de potassium pour donner un persulfate, à peu près insoluble. On l'hydrolyse à la vapeur vive (troisième réaction), on retire le produit, on épure par métal, graphite ou amiante.

Les cellules électriques sont par groupes de 11, dont 4 en série et une en réparation en permanence. Elles fonctionnent sous 5-6 V pour chacune, 5 400 A, rendement 85 %. Le bisulfate les parcourt en série et l'on obtient 100 kg de H_2O_2 dans chacune (14,4 kWh pour cette quantité).

Elles sont contenues dans un tube de 95 cm, diamètre 70, épaisseur 9,5, contenant 6 blocs d'électrodes (14 anodes chaque, espacées de 44 mm) et les tubes refroidisseurs. Les anodes sont en platine, supporté par du caoutchouc recouvert d'aluminium, et il y a 30 cathodes en graphite de 5 mm d'épaisseur protégé par de l'amiante.

La filtration (Vinydur ou analogue) se fait sous vide pour le persulfate à 15°C, puis il y a centrifugation pour expulser H_2SO_4 (essoreuse en 18 × 8) et purification au ferri-ferrocyanure. Le collecteur de H_2O_2 est en V 14 A (18 × 8 + 5 de Mo).

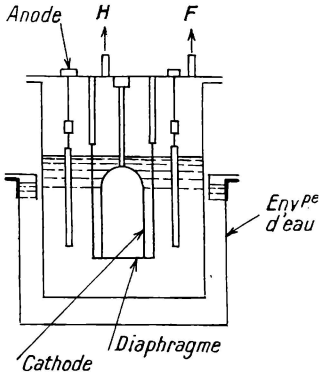


FIG. X-10.
Cellule électrolyse du fluor.

Le *fluor*, aux U. S. A., est produit par électrolyse de l'acide fluorhydrique dans une cellule (fig. 10) toute en carbone, même l'anode qui est seulement recouverte de Cu. Proportion KF + 2HF et 1 à 1,5 % de SiF_4, température 95 à 115°C, 9 à 9,5 V. On chauffe par l'enveloppe extérieure. Il en est construit parfois en nickel pur.

Pour 250 Ah, les dimensions sont environ 1 × 0,5 m, l'épaisseur de l'enveloppe est de 45 mm. La cathode a 70 × 30, l'anode 2 fois 2 × 24, le couvercle 120 × 60.

On a aussi utilisé, à des températures de 260 à 300°C, le KHF_2 dans le métal Monel, l'acier ou le cuivre. Ce sont des cellules de 200 kg pour 660-800 Ah sous 4-5 V. Il y a trois cathodes suspendues par des tubes de 100 en cuivre supportant à la fois la cage du diaphragme et l'anode, avec isolation au teflon (polytétrafluoréthylène polymérisé), stable jusqu'à 300°C et résistant à tous les acides, même l'eau régale. Le tout est enfermé dans une boîte en Monel de 12 × 50 × 100 fretté d'armatures en acier. La cathode est en charbon et l'anode, de 25 mm de diamètre, en cuivre.

La compression se fait ensuite dans une pompe à diaphragme, tout au moins à Hooker Electrochemical C° à Niagara Falls.

Du Pont de Nemours comprime à 20 kg avec refroidissement à l'azote liquide pour la condensation.

Le gaz sec est peu corrosif, l'acier au carbone soudé suffit pour les réservoirs, mais l'inox même se pique dès qu'il y a une trace d'humidité.

II. — INDUSTRIE ORGANIQUE

La distillation des goudrons de houille et des pétroles bruts, grâce aux méthodes de fractionnement, a été longtemps la source unique de nombreux produits ; elle a cessé d'être seule, mais joue encore un grand

rôle si l'on considère la quantité et la diversité des méthodes permettant leur obtention.

Remarquons que les Américains pensaient encore, en avril 1948, que

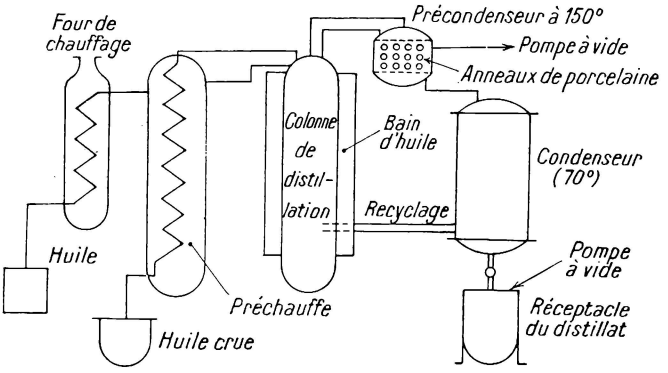


FIG. X-11. — Distillation Tall-Oil.

l'essence de synthèse tendait à un prix de revient comparable à celui de l'essence naturelle, leur opinion résultant des considérations suivantes :

1° emploi, comme point de départ, de gaz naturels ou résiduaires ;

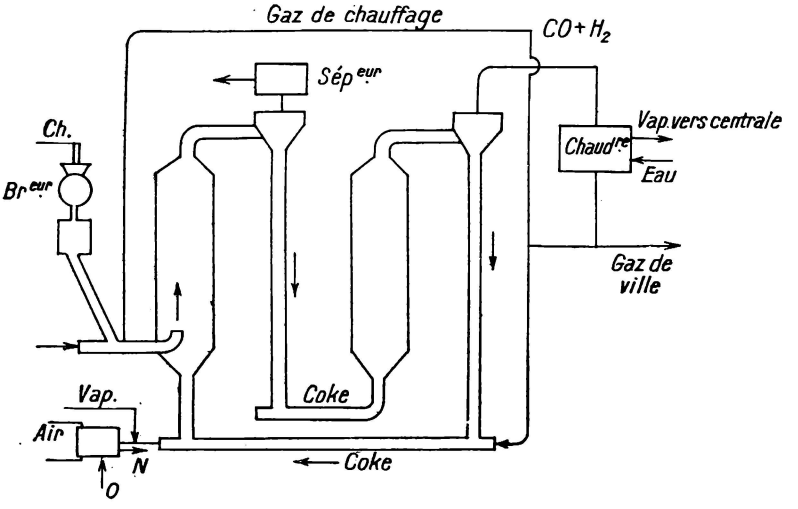


FIG. X-12. — Flow-Sheet gazéification de combustible (Winkler).

2° emploi, pour le Fischer-Tropsch à la mine même, de charbons de deuxième qualité ;

3° installations de grande envergure ;

4° progrès dans la connaissance des réactions chimiques.

En Europe, on ne semble pas être arrivé aux mêmes conclusions, soit que la pénurie de charbon y valorise les houilles de basse qualité, soit que les usines y soient trop petites.

Des deux matières premières nécessaires, l'hydrogène doit être fabriqué par l'une des six méthodes connues (dont trois semblent purement théoriques, électrolyse de l'eau, action de la vapeur d'eau sur le fer, décomposition d'eau acidifiée par un métal ; le courant dans la première, le charbon dans la deuxième, l'acide et le métal, dans la troisième étant bien trop précieux, tant en Europe occidentale qu'aux U. S. A.). La distillation fractionnée de gaz en contenant (gaz de catalyse ou gaz hydrocarburés naturels ou résiduels) ne peut être qu'accessoire et relève de cas d'espèce. La sixième, nous dit-on, domine aux U. S. A. et paraît aussi, s'imposer chez nous : c'est l'opération catalytique par le gaz à l'eau.

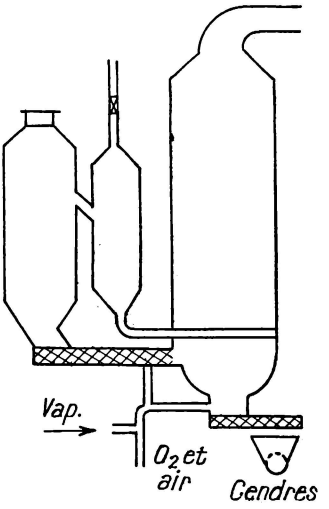


FIG. X-13.
Gazogène Winckler.

Le Fischer-Tropsch se pratique, soit avec un, soit avec deux H_2 contre un CO, sur nickel ou cobalt dans le premier cas, sur fer dans le second, avec comme sous-produit H_2O ou CO_2. C'est ici qu'interviennent les prix du C et de l'oxygène.

Les équilibres chimiques des deux réactions font que, si l'on fait croître la pression, dans un cas la concentration de CO dans H peut décroître, dans l'autre il y a de plus en plus de CO_2 et de méthane.

Quatre à cinq procédés semblent au point :

I. — **Winkler.** — On y pratique ce que les Américains nomment la gazéification des combustibles en couche fluidisée fixe.

En Allemagne, I. G. F. y avait recours depuis plusieurs dizaines d'années à Oppau, Ludwigshafen et Leuna.

On l'a appliqué au charbon de bois, avec oxygène (procédé Linde) et vapeur. Le mélange O + vapeur doit être très homogène, la vitesse joue un grand rôle à cause des entraînements possibles et des colmatages (ce procédé évite la réfrigération).

L'essentiel est la chaudière à 900°C, le cyclone, le réacteur à 1 000°C où la vitesse est réglée autour de 8 m/s. La pulvérisation du charbon se fait à la dimension de 3 mm ; l'admission d'air primaire y est réglée par une admission secondaire. Rendement 27 à 37 % de CO ; on peut utiliser des lignites.

Voir le flow-sheet figure 12 et le détail figure 13.

II. — **Koppers.** — Marche à une seule étape : une partie du charbon pulvérisé brûle et fournit la chaleur, l'autre joue comme constituant de

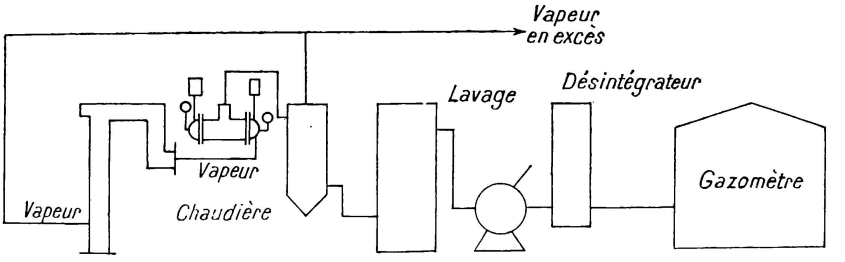


FIG. X-14. — Flow-Sheet Koppers.

la réaction endothermique. Il se produit un excès de vapeur récupérable. C'est en somme un brûleur à charbon pulvérisé, fonctionnant avec manque d'air. Voir encore flow-sheet, figure 14 et détail figure 15. On marche entre 275 et 400°C et on obtient 0,63 de CO avec du charbon un peu gras, 1,28 à 1,43 avec des lignites.

Le charbon ne doit pas dépasser une humidité de 15 %.

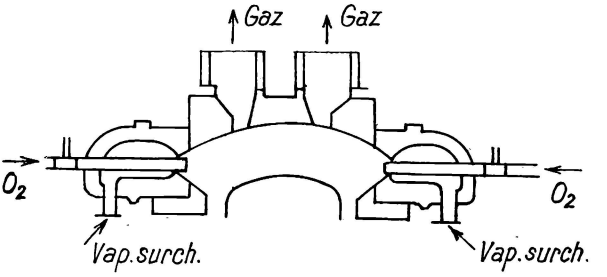


FIG. X-15. — Détail gazogène Koppers.

III. — **Lurgi.** — Voir le flow-sheet figure 16 et le détail figure 17

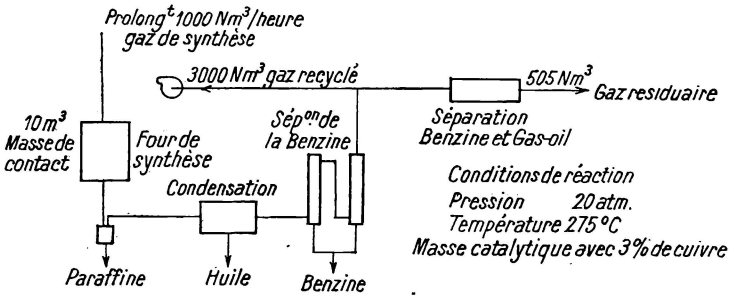


FIG. X-16. — Flow-Sheet Lurgi.

extraits du *C. I. O. S.* XXXI-23 (en remarquant la grille rotative à la base).

Précisons ici la température : 1 000 à 1 150°C dans la zone de réaction ; rendement de 13 à 18 % en CO avec introduction à la base d'oxygène (Linde) à 23 atm et 40°C.

On obtient notablement de CH_4.

Cette remarque a conduit au mode opératoire avec recyclage et catalyseur au cuivre, objet des figures 16 et 17 (l'une étant le flow-sheet indiquant le schéma des conditions chimiques de marche des deux tours).

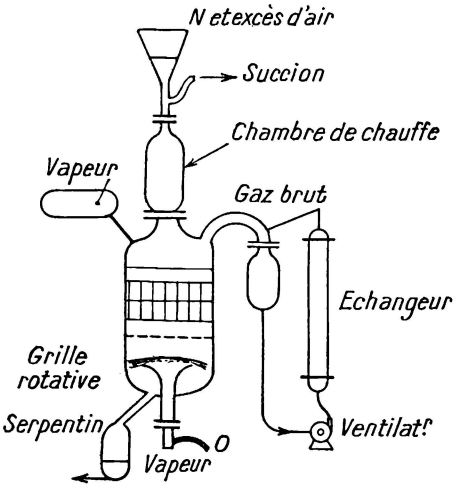


FIG. X-17. — Gazogène Lurgi. (Bien noter la grille tournante.)

IV. — **Thyssen Galocsy.** — Il s'agit d'une sorte de haut fourneau de 12 m de haut, 3 m de diamètre, avec recyclage partiel des gaz (voir fig. 18).

C'est le procédé qui produit le meilleur gaz.

Refroidissement extérieur par water-jacket à la base.

V. — **Leuna.** — Le *C. I. O. S.* XXXII-107 contient le schéma figure 19.

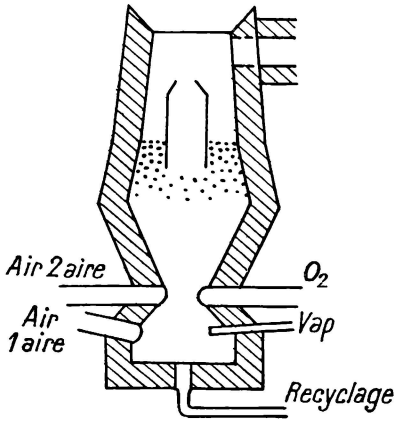


FIG. X-18. — Gazogène Thyssen-Galocsy.

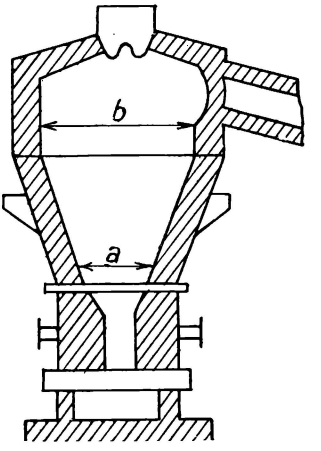


FIG. X-19. — Gazogène Leuna.

Hauteur 7,50, diamètre 2,70 et 4,20 (en *a* et en *b*), au coke également, sans air secondaire, température pouvant atteindre 1 700°C.

Relatons que les Américains, soucieux d'une classification méthodique, distinguent quatre classes : A, B, C, D.

A. — Combustible fin gazéifié en couche fluidisée fixe.
B. — Combustible fin gazéifié en suspension.
C. — Combustible fin en couche fixe non fluidisée.
D. — Combustible en morceaux en couche fixe.

Trois d'entre elles se partagent en deux sous-classes, à savoir : pour B, en une étape ou avec recyclage ; pour C, à pression normale ou à haute pression ; pour D, avec grille standard ou à fusion de cendre.

Winkler se classe en A, Koppers en B_1, Lurgi en C_2, Thyssen en D_2, Leuna également. Il manque en C une troisième sous-classe pour Lurgi avec catalyse.

III. — INDUSTRIE ORGANIQUE. TECHNIQUES PARTICULIÈRES

Sulfonation.

On a vu précédemment les applications récentes de cette opération et, en partie, les appareils où elle s'effectue.

Dans le *B.I.O.S.* 478, est décrite la fabrication de certains *détergents*, pratiquée par l'I. G. F. à *Leuna* et à *Wolfen*, et auxquels avaient été donnés les noms de Mersol et Hostapon (acide Hostapon, ou sel Hostapon dans le cas où l'acide était saturé par la soude). La sulfonation se fait par $SO_2 + O_2$ ou par $SO_2 + Cl_2$. La marche était activée par la lumière ou par l'acide acétique anhydre comme catalyseur. Les flow-sheets des quatre figures 20, 21, 22 et 23 montrent les appareils de laboratoire en majeure partie en verre, et industriels en acier, ainsi que le détail du sulfonateur continu employé avec recyclage. L'action de la lumière s'exerçait à travers une glace en quartz de Hanau. La troisième figure s'applique au Hostapon.

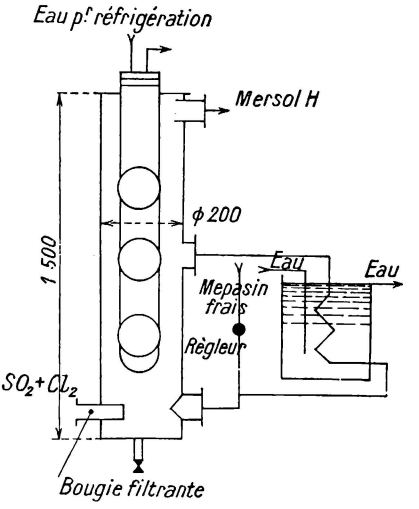


FIG. X-20. — Fabrication de Mersol.

Une fabrication analogue se pratiquait à *Höchst* dans un tube d'acier de 49 mm de diamètre, dont la mise au point avait entraîné une explo-

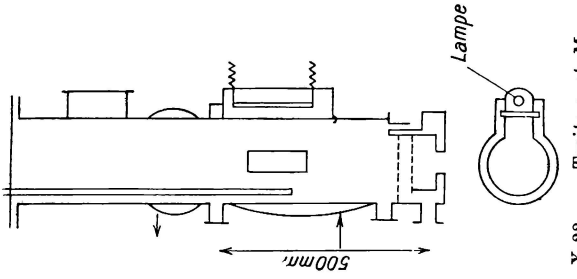


FIG. X-22. — Traitement Mepasin. Appareil de laboratoire (I. G. F.).

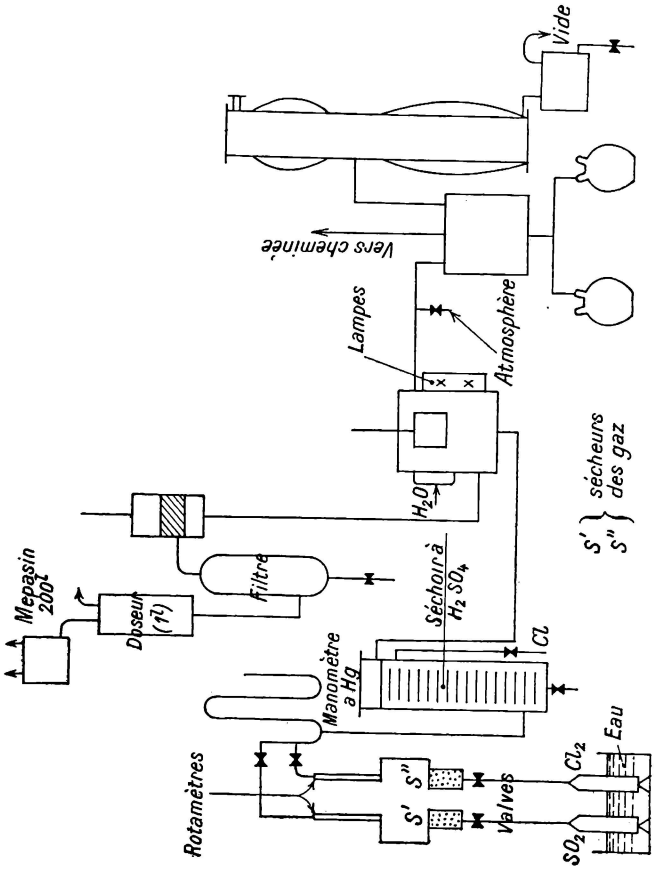


FIG. X-21. — Fabrication de détergents à l'I. G. F.

sion, risque auquel on avait remédié par la suite en agitant et refroidissant. Les matières premières sont des paraffines variées.

Fabrication du méthanol.

Nous la décrirons telle qu'elle est réalisée aux U. S. A., à l'usine de Stirlington, par la Commercial Solvents Corporation (documents publiés par Kastenseler dans l'*I. E. C.* de décembre 1948 avec le flow-sheet de la figure 24).

Il s'agit d'obtenir l'alcool depuis des gaz naturels, en vue de l'emploi comme matière première de la formaldéhyde, comme antigel, solvant, etc.

Sabatier avait dès 1905 fait breveter la production de l'alcool méthylique depuis les hydrocarbures. En 1926, Patart brevetait l'emploi du nickel comme catalyseur sous 100 à 150 atm et 300 à 600°C, tandis qu'Haber se contentait de 100 atm à 400°C. Du Pont de Nemours, en 1927, utilisait les gaz résiduaires de la synthèse de NH_3 pour les 1 à 2 % de CO qu'ils contiennent. Puis la Chemical Solvents Corporation à Parvis cherchait à traiter un gaz contenant 60 % de CO_2 et 4 % de H_2 suivant la réaction :

$$CO_2 + 3H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O.$$

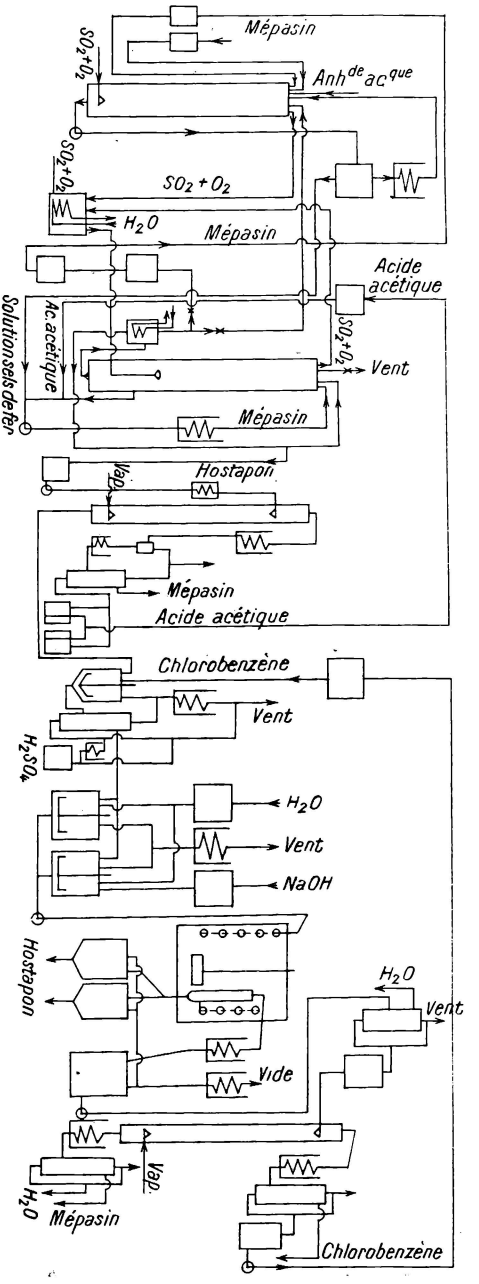


FIG. X-23. — Fabrication de Hostapon.

C'est lors de la dernière guerre que ces procédés, dont deux Français avaient eu les premiers

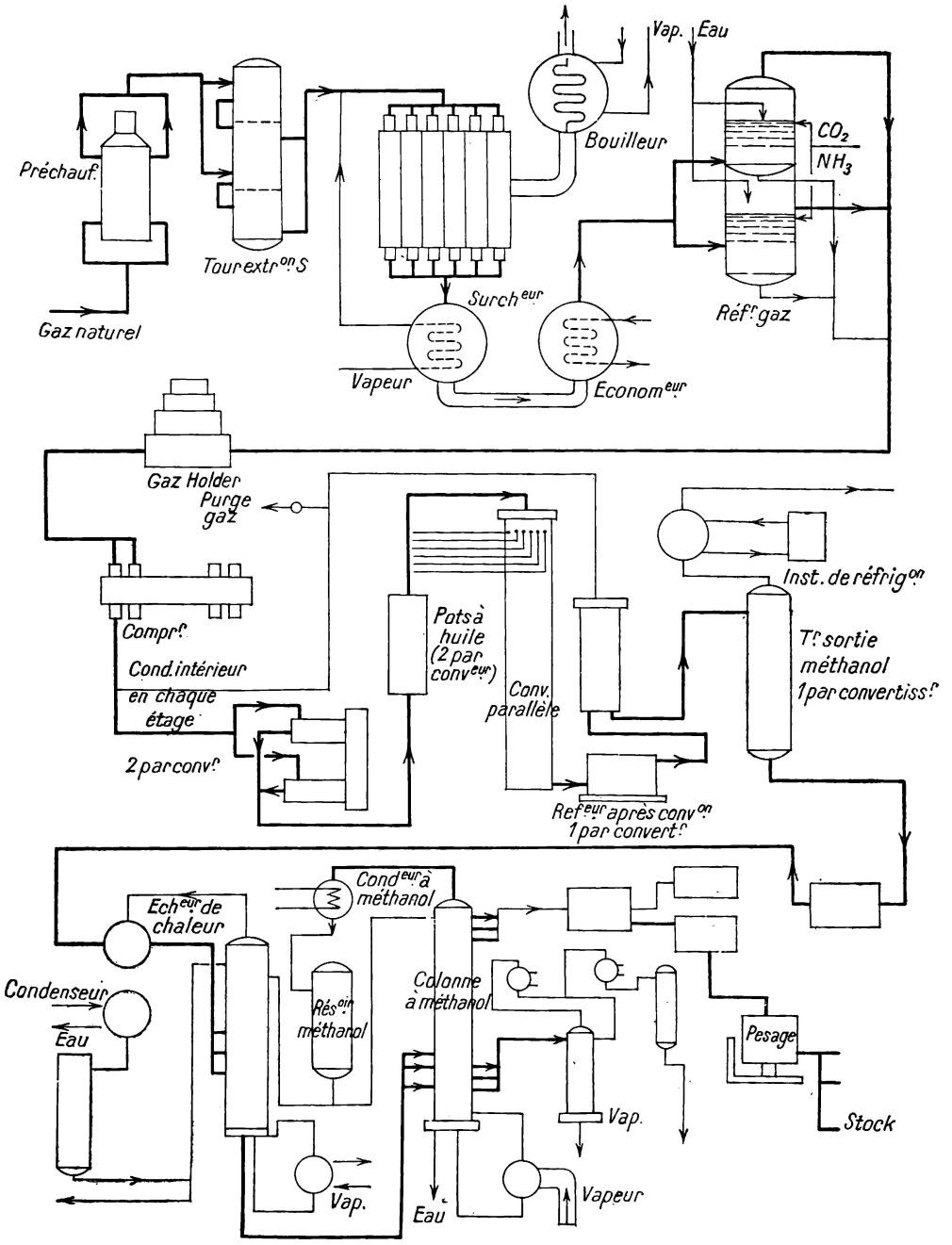


FIG. X-24. — Flow-Sheet Usine américaine de méthanol à Stirlington.

l'idée alors qu'il était hors de question de les utiliser dans leur pays, prirent leur essor au delà de l'océan. Stirlington fut choisi, en raison de la présence de sources de gaz naturel, et deux unités y furent prévues.

Le gaz, matière première, y parvient à 2-3 kg/cm² de pression, que l'on réduit ensuite à 1,5-1,7, puis à 1,35. Il est préchauffé en traversant, en parallèle, deux tubes en serpentin de 12 mm de diamètre et de 80 m de long, ce qui l'amène à 400°C.

A la suite vient un dispositif d'extraction du soufre (impureté dangereuse pour le catalyseur) pouvant d'ailleurs être retiré du circuit s'il n'est vraiment qu'à l'état de traces. Il est fondé sur la réaction :

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$$

et consiste en un tambour tournant à quatre compartiments, de 1,95 m de diamètre et de 9 m de long, rempli de pellicules d'oxyde de zinc de 6,9 mm² de surface moyenne.

Le gaz traverse ensuite deux tubes catalyseurs, puis est mélangé à de la vapeur à 1,5 kg et surchauffé à 500°C par échange de chaleur. La catalyse s'effectue dans un appareil de 132 tubes, en six sections en parallèle, remplis de petits cubes en céramique, de 20 mm de côté, imprégnés de nickel et chauffés à 950°C. Le catalyseur est lui-même chauffé par thermocouples et le gaz sort à 650°C pour se rendre dans une chaudière de 40 000 kg de vapeur-heure à 13 kg/cm² de pression, récupérant la chaleur de réaction transformée en chaleur sensible du gaz. Cette chaudière est complétée par un surchauffeur (avant) et un économiseur (après).

Vient ensuite une section de raffinage.

Voici des détails sur la constitution du convertisseur de catalyse. Il est constitué de tubes plombés de 1 m, placés dans un tube-enveloppe de 1,30 m et pouvant supporter 225 kg/cm² de pression. Celle-ci est produite par des compresseurs et il y a aussi un ventilateur d'extraction de 500 m³/mn, refoulant à l'atmosphère. La disposition est indiquée par la figure sur laquelle la flèche indique le parcours du gaz qui circule trois fois dans le tube ; il y a deux tubes en parallèle. Bien noter qu'il y a recyclage.

En raison du climat excessif de la région, il a fallu y adjoindre un convertisseur auxiliaire, représenté sur le flow-sheet (composé de deux éléments de 11 tubes en parallèle), relié à une installation de réfrigération de 30 000 fg/h, alimentée en eau à 25°C.

La section de raffinage comporte trois colonnes, avec préchauffage dans un appareil tubulaire, des colonnes avec vapeur sous 16 kg et un condenseur à eau froide. Nous donnons sur son fonctionnement les renseignements suivants.

Composition des gaz.

Avant raffinage		Après raffinage	
Méthanol	74,7	Méthanol	30
Tête	0,1	Alcool	20
Queue	0,2	— butylique	25
Eau	25	— supérieur	6
		Eau	19

En outre, traces d'éthane, de cétones et d'aldéhydes.
Les quatre équations chimiques suivantes semblent jouer :

$$CH_4 + H_2O + H_2 + CO \rightarrow \text{méthanol} + 49\,271 \text{ cal}$$
$$CH_4 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow \text{méthanol} + 39\,434 \text{ cal}$$
$$CO + 2H_2 \longrightarrow \text{divers} \quad -21\,630 \text{ cal}$$
$$CO + 3H_2 \longrightarrow \text{divers} \quad -11\,850 \text{ cal}$$

Il a fallu ajouter au gaz naturel, qui n'en contient pas assez, du CO et du CO_2 provenant d'une usine d'ammoniaque voisine.

Fabrication des glycols.

Le *B. I. O. S.* 1059-22-30 donne des détails sur les fabrications de l'I. G. F., dans ses usines de Gendorf, de Hüls et de Ludwigshafen, pour ces matières et leurs dérivés. Le point de départ est l'oxyde d'éthylène qu'on fait réagir avec l'eau pour obtenir principalement le monoéthylène glycol et un peu de di et tri. Quand on veut rompre l'équilibre et donner la prédominance au mono, il faut accroître la proportion d'eau.

Par action d'un alcool au lieu d'eau, on obtient l'éther glycolique correspondant :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + ROH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OR \\ | \\ CH_2OH \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O \longrightarrow CH_2OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH;$$

$$CH_2OH \cdot CH_2 \cdot OCH_2 \cdot CH_2OH + C_2H_4O \longrightarrow CH_2OH_2CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot CH_2 \cdot CH_2O.$$

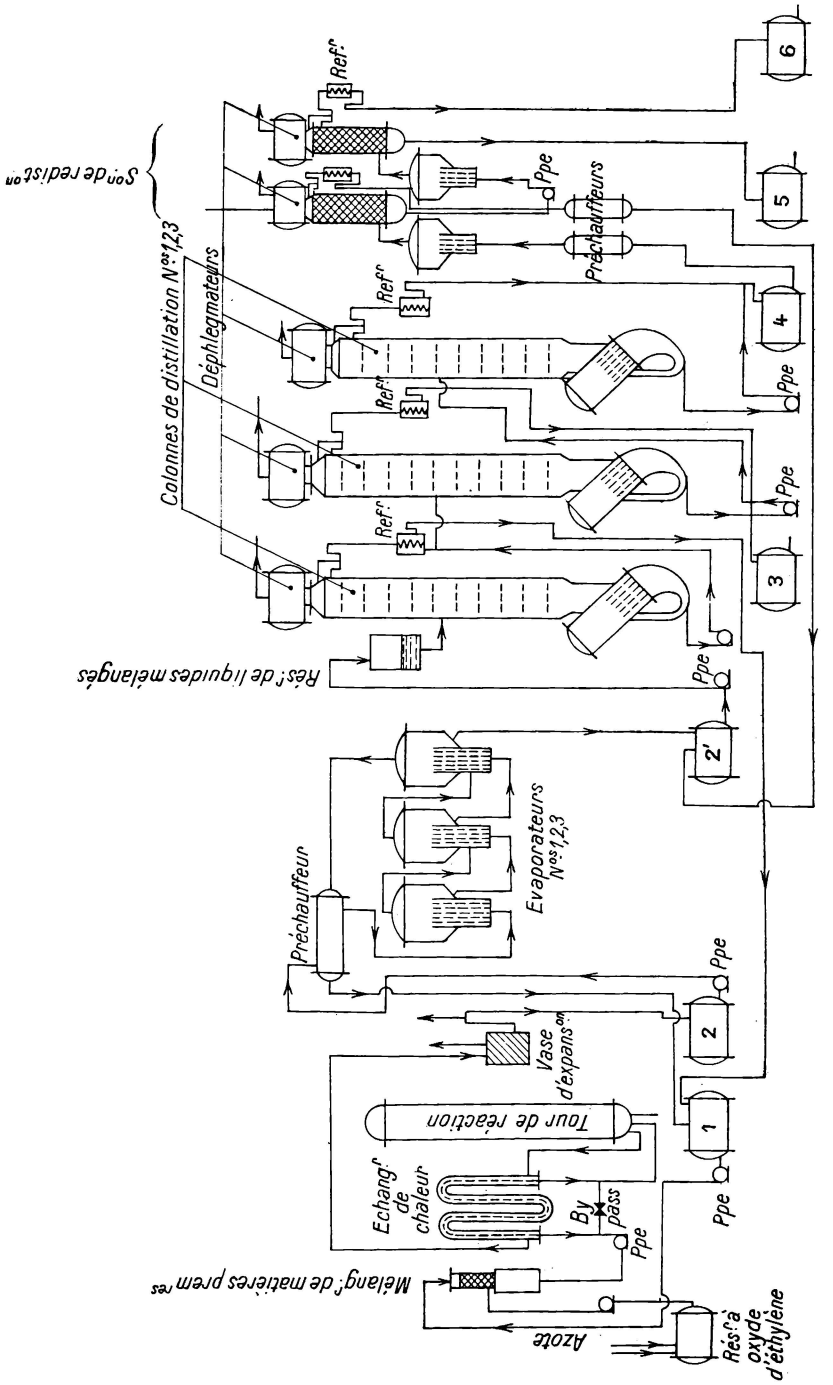


FIG. X-25. — Flow-Sheet fabrication glycol synthétique en Allemagne.

1, 2, 2', Réservoirs de glycol brut ; 3, réservoir de glycol ; 4, 5, 6, réservoirs de di, tétra et triglycol.

Comme on l'a vu, l'oxyde d'éthylène est obtenu par le procédé au chlore. L'éthylène est produit par hydrogénation (il ne faut pas qu'il reste plus de 0,2 % d'acétylène dans le gaz à la tour d'hydrolyse de l'oxyde) ou par séparation des hydrocarbures.

La figure 25 représente le flow-sheet de l'atelier et la figure 26 le détail d'une tour.

A Gendorf, il y a trois tours dont deux de 0,85 m et une de 0,80 m de diamètre, 10 m de hauteur et 200 mm d'épaisseur. Toutes, au début, étaient équipées de serpentins de vapeur et d'eau froide. On les a supprimés en 1944 dans deux d'entre elles, pour cause de corrosion, ne maintenant le serpentin de vapeur que dans une seule, pour la fabrication des éthers glycoliques.

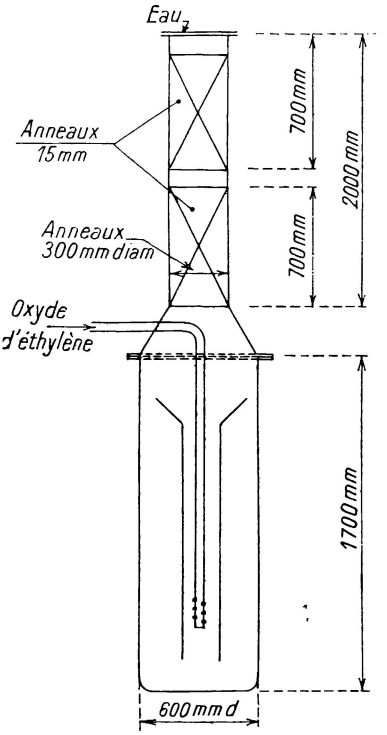


FIG. X-26. — Tour à oxyde d'éthylène.

Éprouvées à 60 atm, elles travaillent à 40 (à 25 pour celles éprouvées à 33). La matière entre à la base par un tuyau descendant au-dessous du niveau normal. Lors de la suppression des serpentins, le remplissage original en anneaux de poterie fut remplacé par des anneaux d'acier, dans l'espoir de détourner sur eux les effets de corrosion et de protéger ainsi les parois, ce qui semble avoir été obtenu.

A Ludwigshafen, les trois tours n'ont que 0,8 m de diamètre et 5 m de hauteur, avec serpentins de chauffage et de refroidissement. A Hüls, on a copié les plus grandes tours de Gendorf avec leurs serpentins.

A Auschwitz, on expérimentait une construction avec doublage de Buna ou de briques jointes à l'aide d'un ciment spécial. Pour les échangeurs, les doubles serpentins d'origine ont été remplacés, dans la première usine, par un tube échangeur droit d'une surface de 18 m², tandis que les autres ont conservé la première disposition (avec 25 m² à Hüls).

Le groupe préchauffeur est, à Gendorf, de 5 éléments de 32 tubes 27-32 mm, longueur 3 m (3 en préchauffeurs à vapeur, 2 en échangeurs).

Dans la première usine sont installés deux évaporateurs à triple effet, du type vertical, l'un travaillant à la vapeur à 7 atm pour traiter 5 m³/h, l'autre à 21 pour 20 m³ ne différant du premier que par son foyer circu-

laire (1 680 × 1 680), avec une calandre pour 410 tubes 27-32 mm, longueur 1,80 m ; quintuple effet dans la seconde (sans grand avantage) et deux « triple effet » à 7 atm dans la troisième.

Pour les distillateurs, Gendorf a 3 colonnes à 31 plateaux de 2 m de diamètre (espacés de 250 mm), hauteur totale 8,5 m, alimentées aux 9e, 11e, 13e, 15e et 19e étages (comptés depuis la base), munies chacune : *a*) d'un bouilleur de 120 m² de surface (740 tubes de 25-30 mm de diamètre, 1,98 m de longueur, dans une enveloppe de 1,270 m de diamètre, le liquide à l'intérieur des tubes) ; *b*) d'un déphlegmateur de 475 tubes de 25-30 mm, longueur 1,9 m, avec une pente de 500 mm ; *c*) d'un refroidisseur de 88 tubes 25-30 mm, longueur 2,5 m en pente de 41 mm (capacité totale de distillation : 2 000 l/h de distillé à la pression de marche). Cet ensemble est complété par :

1° Deux colonnes de 1,60 m de diamètre, 9,70 m de hauteur, à 33 plateaux (alimentées aux 6e, 8e, 10e, 12e et 14e étages depuis la base) construits en tôle d'acier avec des anneaux d'acier soudés sur eux et de la hauteur de l'intervalle, de sorte que les anneaux reposent les uns sur les autres et que les plateaux sont indépendants de l'enveloppe de la tour. Ces colonnes sont équipées : *a*) d'un bouilleur de 75 m² (435 tubes de 25-30 mm, longueur 1,98 m, dans une chemise de 960 mm de diamètre) ; *b*) d'un déphlegmateur de 25 m² (218 tubes de 25-30 mm, longueur 1,39 m ; passage dans l'intérieur, 4 en série) ; *c*) d'un réfrigérant (50 tubes 25-30 mm, longueur 2,5 m, pente de 41 mm, tous en parallèle pour la vapeur, mais avec 6 passages de liquide du côté de l'enveloppe). Capacité de distillation : 1 200 l/h.

2° Deux colonnes en acier doux, 800 mm de diamètre, 6,5 m de hauteur, munies d'un réfrigérant de 2 m² à la base et remplies d'anneaux Raschig de 50 mm sur 3,5 m, eux-mêmes chargés d'une lourde grille pour éviter leur soulèvement. Elles sont complétées par : *a*) deux préchauffeurs en acier doux à 27 tubes 25-30 mm, de 1,65 m de longueur, pente 40 mm en parallèle des deux côtés ; *b*) deux évaporateurs en parallèle par colonne, 204 tubes 16-20, longueur 1,10 m dans une chemise de diamètre 500 mm, chambre de chauffe ronde de 1,3 m de diamètre, hauteur 0,9 m, alimentée en vapeur 21 atm. Les déphlegmateurs en cuivre sont formés de 90 tubes de 20-23 mm, 1,060 m de long, dans une enveloppe circulaire de 0,6 m avec réfrigérants à serpentin de 25 mm en acier (surface 2 m²).

Chaque distillation a son éjecteur de vapeur, type pompe à vide, et le réfrigérant de gaz qui le précède est un serpentin de 2,7 m² (tubes de 70 mm).

A Ludwigshafen, il y a une batterie de colonnes permettant de séparer le glycol, le diglycol et l'éther glycolique.

A Hüls : 1° Deux colonnes à 30 plateaux de 2 m de diamètre, 10 m de hauteur, avec déphlegmateurs de 110 m² et réfrigérants de 20 m². Surface de chauffe 120 m².

2° Deux autres, de 50 plateaux, 2,5 m de diamètre, 10 m de hauteur,

avec déphlegmateurs de 120 m², réfrigérants de 5 m², deux réchauffeurs par colonne de 60 m² seulement chacun.

3° Deux autres, de 30 plateaux, 2,16 m de diamètre, 10 m de hauteur, avec déphlegmateurs de 75 m², réfrigérants de 20 m², réchauffeur de 120 m².

4° Une colonne à 20 plateaux, 1,6 m de diamètre, 10 m de hauteur, avec déphlegmateur de 25 m² et réfrigérant de 10 m², surface du bouilleur 75 m².

5° Enfin une de 0,8 m de diamètre, 7 m de hauteur, remplie d'anneaux avec déphlegmateur de 6 m², réfrigérant de 2 m² et deux chaudières de 10 m² chacune.

Mode opératoire pour le glycol. — A. *Gendorf.* — Purge de la tour à l'azote, remplissage à l'eau, chauffage par jet de vapeur vive à la base jusqu'à 165-170°C, eau expulsée de temps en temps par purge dans le couvercle. A ce moment, arrêt de la vapeur et alimentation (au maximum 1 500 l/h) en oxyde d'éthylène et eau (1 du premier, 6 de la seconde, en volume) effectuée dans le mélangeur avec mise en route de la pompe. La pression monte dans la tour, par la vaporisation de l'oxyde, jusqu'à 15-21 atm.

Le liquide est maintenu à un niveau constant dans le réacteur par un robinet de trop-plein, et la température commence à monter, par la chaleur de la réaction, jusqu'à 200-201°C. On la maintient en diminuant au besoin la température du liquide entrant, par le moyen du débit du liquide dans le préchauffeur, qui est plus ou moins by-passé. La température optimum, dans la tour, est de 200-210°C au dôme, 190-200°C au milieu, 180°C à la base.

Dans le mélangeur, l'oxyde est à — 10°C environ et l'eau à 20°C maximum, car l'oxyde n'est pas très soluble et il faut éviter des à-coups. Le *p*H de l'eau doit être de 7, ce que l'on obtient en utilisant l'eau condensée de l'évaporateur et de la colonne. Éviter l'eau très froide qui donnerait de l'hydrate d'oxyde d'éthylène.

L'échangeur préchauffe le liquide alimentaire de 20 à 160-180°C. Après réaction, on refroidit de 180 à 90°C et on passe à un réservoir aérateur dans un courant d'azote qui entraîne l'acétaldéhyde et la crotonaldéhyde (non récupérées).

Après cette opération, le liquide est neutralisé à *p*H 8 par une introduction de solution à 30 % de NaOH (environ 5 à 10 l/h pour deux réacteurs, inutile si l'oxyde est vraiment pur).

La solution brute de glycol qui passe au réservoir intermédiaire de 50 m³ est pompée dans un préchauffeur, alimenté par l'eau quittant le dernier circuit du triple effet de l'évaporateur ; l'eau condensée s'écoule au réservoir ad hoc et, comme déjà indiqué, sert à alimenter le mélangeur.

Préchauffée, la solution brute passe à la calandre du premier effet de l'évaporateur, dont la température est maintenue à 214°C ; l'eau,

s'évaporant à 170°C (d'où pression de 8-9 atm), fournit la chaleur du deuxième effet. Celui-ci est réglé à 3-4 atm, d'où une vapeur à 129 et 170°C à la base. Le troisième effet fonctionne à 500 mm Hg de pression, température de base 129°C. A cause de la viscosité du crude, il faut faire agir une pompe centrifuge si l'on maintient la pression de la vapeur vive à 21 atm. On peut traiter 20 m^3/h. On consomme 5 m^3/h de vapeur comptée à 7 atm.

Le concentré quitte l'évaporateur à la teneur de 5 à 15 % d'eau, passe à un filtre à toile Scheibler, de là au réservoir supérieur et enfin à la distillation, sous un vide de 10 mm Hg, 145°C à la base de la première colonne. De la base de celle-ci, le crude sec passe, en parallèle, par les deux autres, sous 5 mm, donnant du glycol pur. Celui du dôme passe par l'une de colonnes de petit diamètre pour extraction du diglycol, sous 3,5 mm Hg, dont le résidu va au réservoir de polyglycol, qui est rectifié par la colonne Raschig.

Cette dernière y suffit grâce à son évaporateur extérieur, travaillant à 5 mm Hg.

Le distillat de la première colonne retourne au réservoir de crude tandis que, dans la deuxième, le triglycol est dirigé vers les polyglycols, qu'on évapore de temps en temps pour les distiller dans la colonne inutilisée.

En résumé, pour la production de 1 800 t par mois d'oxyde d'éthylène, il faut deux tours de réaction (chacune 1 400 l/h, 8 400 l d'eau et, à la sortie, un mélange de 2 830 kg de glycol, 296 de di et 71 de tri) ; rendement 92,5 % du théorique. Pourcentage 88,5 % de glycol, 9,3 de di et 2,2 de tri. On cherche à atteindre 95 à 96 % dont 87, 10,5 et 2,5.

Le *B. I. O. S.* donne des détails sur l'explosion de Gendorf et ses causes, d'ailleurs contestées (pourcentage excessif d'acétylène ou défaut dans l'alimentation en oxyde).

B. *Ludwigshafen.* — La principale différence avec Gendorf porte sur la proportion d'oxyde et d'eau : ne visant pas uniquement le diglycol, on rompt l'équilibre en faveur des glycols supérieurs en réduisant l'eau (5 volumes d'eau au lieu de 6 par volume d'oxyde), d'où obtention de la proportion, entre mono et di, de 5 à 1 au lieu de 8 ou 9 à 1. En outre, pas de récipient aérateur. La capacité est de moitié (900 t par mois). Chaque réacteur petit modèle est capable de 600 t, soit pratiquement 1 000 pour les deux.

Une explosion (la seule en 3 ans) a été attribuée à une purge à l'azote incomplète et a conduit à recommander, avant démarrage d'un réacteur, un renouvellement complet de tout l'air.

C. *Hüls.* — Les réacteurs correspondent exactement à la production d'oxyde (Ludwigshafen devait en recevoir du dehors) sans aucune marge. En moyenne, on obtenait 700 t par mois, avec un maximum de 1 200 t en diglycol. Normalement 89 % de mono, 9 de di et 2 de tri.

A noter que le liquide de réaction était un peu acide (pH = 5) du fait d'un peu de ClH et d'acide acétique dans l'oxyde, mais surtout de

phosphorique. Avant envoi aux évaporateurs, il fallait neutraliser avec soin jusqu'à pH = 7 à 7,5.

Mode opératoire pour le diglycol. — Les besoins en *diéthylène-glycol* pour les explosifs dépassant de beaucoup la production primitive, il a fallu enlever de l'eau pour déplacer l'équilibre dans le sens des glycols supérieurs.

A. *Gendorf.* — Adjonction d'un mélangeur préalable avant le mélangeur normal, capacité 1 500 l/h, pour obtenir finalement 9 000 l/h de mélange, à volumes égaux, d'eau et de monoglycol. Rien de changé ensuite jusqu'aux évaporateurs ; dans ceux-ci, une fraction de l'eau seulement (environ 1/6) doit être retirée, par suite de la substitution d'un volume de glycol à autant d'eau dans le mélange initial, en vue d'obtenir des glycols supérieurs.

Le matériel de distillation est aussi connecté différemment, les trois colonnes de 2 m travaillant en parallèle (sans reflux) et les deux de 1,60 m également en parallèle pour distiller le diglycol. La colonne Raschig fonctionne alors d'une façon continue, puisqu'il y a à peu près 7 fois plus de tri à traiter.

A pleine marche (1 900 t par mois), deux tours de réaction étaient en service pour 1 400 l/h chacune d'oxyde et 2 250 l/h à la fois de monoglycol et d'eau, donnant un mélange d'environ 2 200 kg de di et 480 de tri, avec 5 010 kg de mono et poly recyclés. Rendement global (en di et tri) de 90,5 % de la théorie, avec le désir d'arriver à 92 pour une proportion de 82 de di contre 18 de tri.

B. *Ludwigshafen.* — On a vu comment cette usine avait résolu le problème.

C. *Hüls.* — Comme à Gendorf, il a été produit du glycol mélangé comme liquide réfrigérant, du mono, du di et du tri techniquement purs.

Hüls a fait aussi du tétra qui, mélangé au mono, constituait un réfrigérant demandé par Höchst.

Mode opératoire pour éther glycolique. — Comme déjà dit, il suffisait de substituer à l'eau un alcool approprié, au moment du mélange, et on marchait aux mêmes températures, mais à plus haute pression (40 atm à Gendorf, où l'un des réacteurs avait été éprouvé à 60 et possédait un serpentin de chauffe). A Ludwigshafen, on installa six tours de réaction spéciales, de 10 m de haut et même diamètre que les grandes de Gendorf, et éprouvées à 60 kg/cm^2.

La réaction était plus calme et l'alimentation moitié moindre, tant pour l'éther méthyl que pour les éthers éthyl ou butyl. La réaction était aussi moins complète et, pour récupérer l'alcool, il fallut adjoindre au dispositif initial un scrubber, avec envoi de l'alcool récupéré au mélangeur.

Rendement global, 90 à 95% pour l'oxyde d'éthylène et 95 pour l'alcool.

Nitration.

A. **Applications nouvelles des anciens procédés.** — Le *B. I. O. S.* 1122 item 22 donne quelques détails sur les opérations de ce genre à l'usine de Duisburg de l'I. G. F. Pour le benzol extrait du goudron, méthode classique. Pour l'anthracène, on utilise un cristallisoir avec agitation mécanique, après préchauffage à l'huile ; ensuite il y a centrifugation et passage au filtre à succion. On utilisait aussi des résidus goudronneux dans un appareil discontinu, par fournées dont les produits sortaient par gravité ou sous l'action d'une pression d'air ou d'azote comprimés. Une ventilation active était nécessaire.

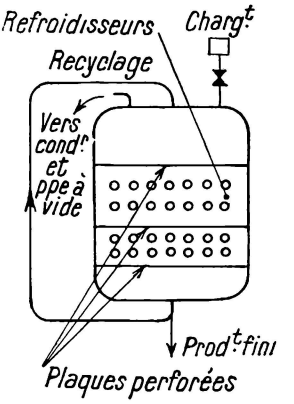


Fig. X-27. — Nitration continue (cristallisation des produits).

B. **Procédés semi-continus.** — A Höchst étaient employés des procédés continus, qui ont succédé à l'association d'un premier nitrateur à contre-courant, du genre discontinu, avec un deuxième où l'on pratiquait la séparation continue. Dans les appareils modernes, l'acide arrive d'une façon constante et on ajoute l'eau, puis la vapeur surchauffée.

Pour la cristallisation des dérivés nitrés, on utilisait l'appareil représenté à la figure 27. La réduction ultérieure s'opère dans un appareil en fer pour les petites installations, en acier doublé de briques antiacides dans les autres.

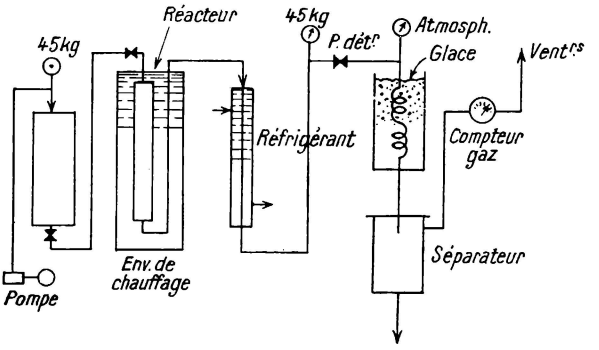


Fig. X-28. — Flow-Sheet dinitropropane.

(Les opérations par catalyse sont beaucoup plus faciles en ce qui concerne l'*aniline*.)

C. **Un exemple de nitration en continu : dinitropropane.** — En Amérique, on a mis au point la fabrication du *2,2-dinitropropane* (utilisé

comme modificateur du gas-oil) à partir du 2-nitropropane. Elle avait fait l'objet d'une étude en laboratoire par Benton, de la Socony, qui en a rendu compte dans l'*I. E. C.* de mai 1948. Le flow-sheet de son appareil, qui peut servir de base à une réalisation d'usine-pilote, est reproduit figure 28.

La matière de départ est mélangée à de l'acide nitrique à 70 % et pompée par déplacement d'huile dans un réacteur à travers un préchauffeur en inox (diamètre 7 mm). Ce réacteur était un tube de 54 mm, longueur 110 mm environ, chauffé extérieurement. On passe ensuite dans un condenseur à eau et on ramène à la pression atmosphérique par une valve. Viennent ensuite un condenseur à glace et un séparateur où le liquide coule à la base tandis que le gaz va à l'atmosphère.

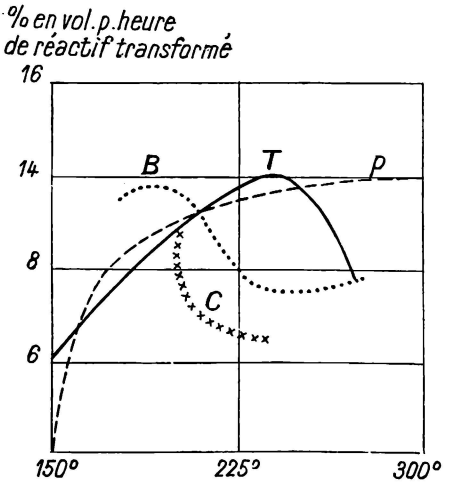


FIG. X-29. — Courbes de rendement.

Les courbes de la figure 29 indiquent les rendements suivant la vitesse de passage.

Autre exemple : nitrotoluène. — Pour la *nitration du toluène*, on opère en général en trois étapes avec 48 % de H_2SO_4, 18 de HNO_3, 14 de nitrosyl sulfurique (provenant en partie tous de la deuxième étape), 8 de toluène et 12 d'eau, en chauffant, renforçant en acide et calmant par un additif inerte. On sépare, puis on envoie le binitrate à part. Tout l'acide non utilisé en première étape ou en renforcement est envoyé à la récupération.

Pour obtenir le *trinitrotoluène*, on ajoute 30 à 40 % d'oléum au binitro ainsi que 60 % de nitrique ; on récupère encore du nitrosyl sulfurique, qui peut être réemployé.

Les Allemands purifient entre chaque étape ; aux U. S. A., on estime que c'est inutile.

Des procédés en deux étapes ont été brevetés en Amérique, ainsi que des lavages intermédiaires à la benzine. Hercules Powder C° a aussi revendiqué en 1944 la substitution de nitrates au nitrique (au moins en partie).

Des procédés continus en phase-vapeur en une étape ont été employés en Allemagne, mais sont mal connus.

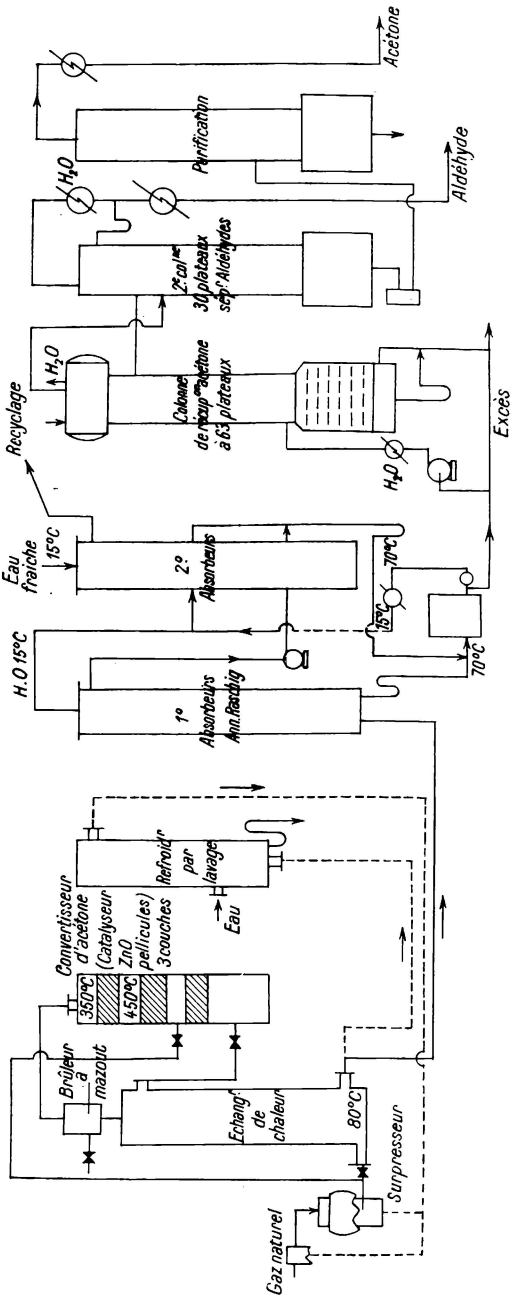


FIG. X-30. — Transformation de l'acétylène en acétone.

Oxydation.

Premier exemple : acétone. — Le flow-sheet de la figure 30 est celui de l'oxydation-hydratation en *acétone* de l'acétylène dilué, par catalyseur au ZnO, en pellicules de 8 mm de diamètre et 15 mm de long, aux températures indiquées, avec les recyclages et les appareils annexes figurés ; le tout s'opère à la pression atmosphérique. Des appareils de ce genre, existant à Ludwigshafen et Oppau, sont décrits au *C. I. O. S.* XXV-103.

Deuxième exemple : hydroquinone. — Le flow-sheet (fig. 31), extrait du *C. I. O. S.* XXVII-50, montre assez par lui-même comment l'*hydroquinone technique* était obtenue à Wolfen par oxydation du sulfate d'aniline (résultat de l'action de H_2SO_4 à 60°B sur l'aniline, dans un mélan-

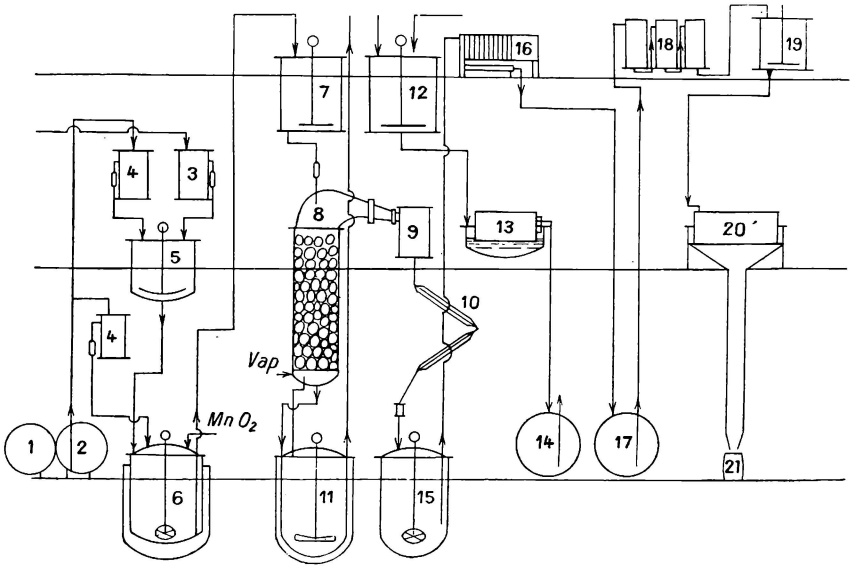


Fig. X-31. — Flow-Sheet de l'hydroquinone à Wolfen.

2 et 4	H_2SO_4.	12	Neutralisateur.
3	Aniline.	13	Filtre.
5	Réservoir de sulfate d'aniline.	16	Filtre-presse.
6	Autoclave d'oxydation.	18	Évaporation.
8	Séparation.	20	Séchoir à tube.
9	Réfrigérant en alu.	21	Produit pur.
10	Condenseur.		

geur en plomb) en passant par la benzoquinone, obtenue en présence d'un excès de H_2SO_4, sous l'action de MnO_2, avec agitation en appareil garni de plomb, récupération par colonne de 800 mm de diamètre et 5 m de haut remplie de coke, en acier plombé, suivie d'un premier condenseur en alu

ou acier inox, d'un second genre Liebig en alu, et d'un dispositif de récupération du Mn recueilli au bas de la tour au moyen d'un filtre-presse, après passage dans un neutralisateur, enfin filtre à succion refroidi à la

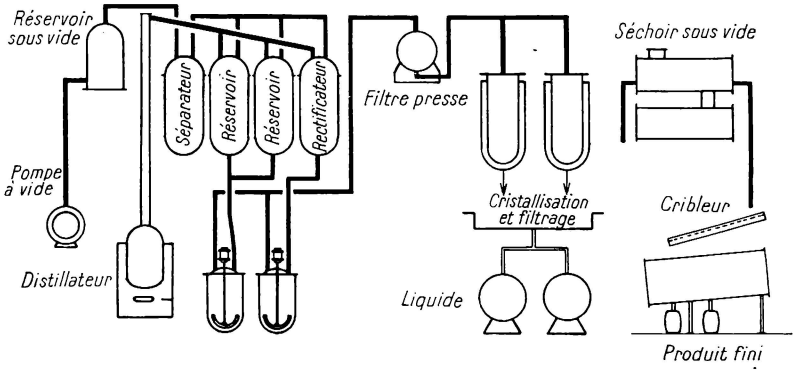


FIG. X-32. — Hydroquinone (2e partie).

saumure pour l'hydroquinone ; le condensat (benzoquinone), après réduction par la poudre de fer, en milieu aqueux, avec agitateur en bronze (140 tr/mn) dans une cuve en acier fondu, munie d'une enveloppe de vapeur, est passé au filtre-presse de 15 plateaux fonctionnant sous dépression, puis soumis à l'évaporation et au séchage. On passe ensuite au produit pur par distillation fractionnée sous vide (dans l'alu), filtre-presse et cristallisation, nouveau filtrage suivi de séchage sous vide et tamisage (deuxième partie du flow-sheet).

Troisième exemple : anhydride phtalique. — La réaction d'oxy-

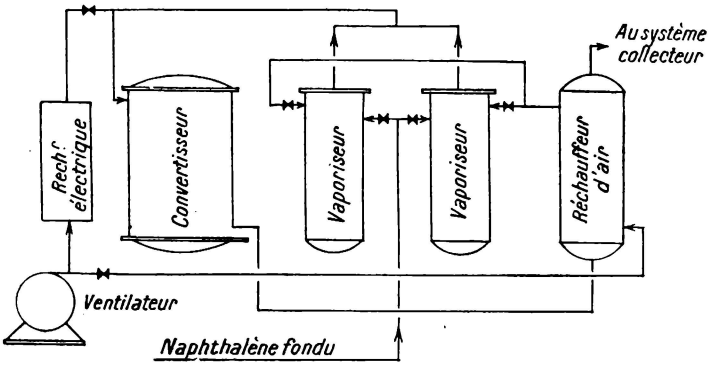


FIG. X-33. — Flow-Sheet anhydride phtalique.

dation la plus caractéristique, en phase-vapeur continue et par catalyse, est peut-être la formation de l'*anhydride phtalique.* Le flow-sheet (fig. 33,

34, 35, 36), extrait du *C. I. O. S.* XXVII-80 relatif à l'usine d'Urdingen, avec ses trois croquis annexes, est suffisamment clair, avec ce qui a

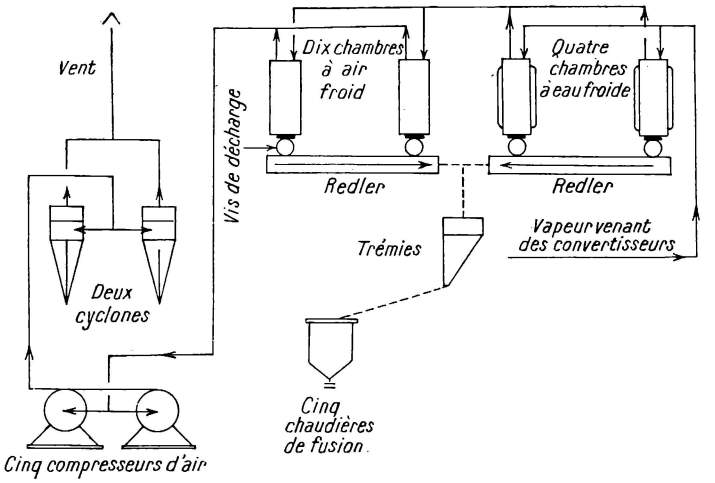


Fig. X-34. — Anhydride phtalique (*suite*).

été dit précédemment sur la catalyse, pour le faire comprendre. C'est un procédé absolument classique aujourd'hui.

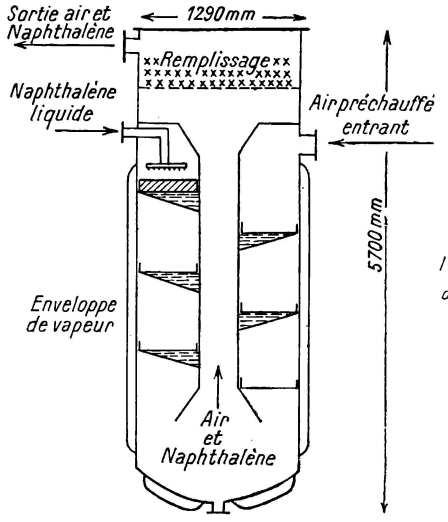


Fig. X-35. — Détail de l'atelier d'anhydride phtalique.

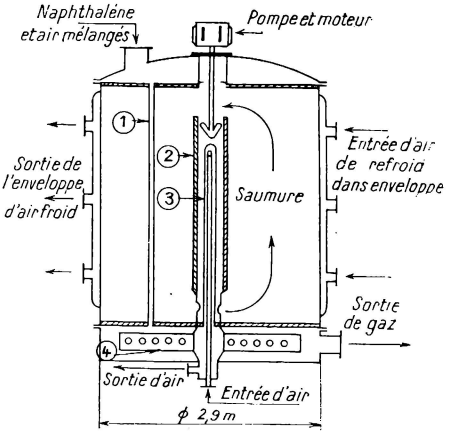


Fig. X-36. — Oxydation du naphtalène.

Quatrième exemple : formaldéhyde. — La fabrication du *formaldéhyde*, pratiquée en Allemagne, est décrite par le *B. I. O. S.* 986.

Une première étape consiste à diluer et filtrer le méthanol qui doit être pur. Un mélangeur et un condenseur à eau précèdent le récipient collecteur. Le but est d'atteindre, dans la solution, une proportion méthanol/eau de 60/40. On filtre ensuite, toujours en continu, et on envoie dans un bac. Un régulateur de débit permet de stabiliser la marche de l'atelier à volonté entre 2 500 et 10 000 kg par heure.

Une pompe remonte à un bac supérieur d'où, par dispositif à niveau constant, le liquide passe au rotamètre pour alimenter régulièrement l'évaporateur. Pour 100 t de formaldéhyde à 30 %, il faut environ 63,5 t de mélange (38,1 de méthanol pur).

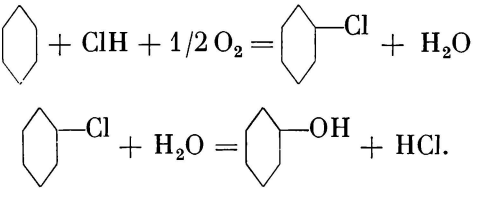
Le catalyseur est un mélange de sels de divers métaux entre toiles de cuivre.

Après mise en place, fermeture de la caisse et confection des joints, on remplit d'eau pure le condenseur, le refroidisseur et l'évaporateur, préchauffé à 70°C, puis on envoie la vapeur de celui-ci au surchauffeur qui doit la porter à 7 atm. Le réchauffeur de gaz a été lui aussi préchauffé d'abord à 90°C, puis progressivement à 250°C, avec courant d'azote, sous l'effet du réchauffeur électrique, et ce jusqu'au débit de 4 à 500 m^3/h. On ferme. On laisse alors la pression monter sur le lit de catalyse à 70 mm de colonne d'eau au maximum. Il faut veiller à ne pas dépasser 810°C au corps de chauffe ; au besoin on pousse à 700 m^3/h grâce au gros ventilateur. L'évaporateur, pendant ce temps, monte à 90°C (70-80 au plateau supérieur) et la température du catalyseur à 270-310°C. On manœuvre alors les vannes pour introduire le mélange de méthanol, à raison de 100 kg en une dizaine de minutes, et l'air à 30 m^3/h, et on règle enfin à l'allure de 100 kg de méthanol à l'heure.

Cependant la température du catalyseur monte lentement ; on règle en agissant sur le débit de méthanol ou le débit d'air, les thermo-couples se maintenant vers 450°C, et ainsi pendant 1 h environ. Enfin on ferme l'air et on purge pendant 1 mn 1/2.

Obtention du phénol par chloration et hydrolyse.

L'obtention de *phénol synthétique* à Ludwigshafen en deux étapes continues (4 500 kg par jour) est représentée par le flow-sheet (fig. 37), extrait du *B. I. O. S.* 507. Les réactions sont :



Le benzène pur est traité par la vapeur surchauffée, air et ClH à 200°C, en présence du catalyseur, dans un réacteur en fer.

On a relevé, suivant les taux de conversion, les rendements suivants :

Taux de conversion	Rendement en mono	Rendement en di
5 %	5	0,25
10 %	10	1
20 %	20	4

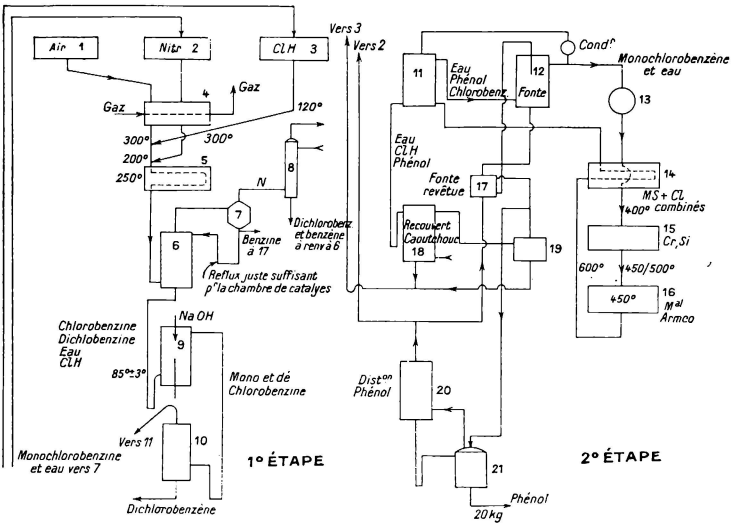


FIG. X-37. — Fabrication phénol synthétique.

Le mono surchauffé passe à un deuxième catalyseur à 450-500°C où le taux de conversion atteint 8 à 15 %, avec un rendement de 85 à 95 %. On sépare et recycle (pour économiser ClH).

Le premier catalyseur est préparé par action de la soude caustique en solution sur l'alumine, conduisant à un aluminate de soude qui est dilué, imprégné par des chlorures de cuivre et de fer, lavé, décanté et séché.

Pour le catalyseur d'hydrolyse, on mélange au départ, en agitant fortement, trois solutions d'acide phosphorique, d'ammoniaque et de $CaCl_2$ (cristaux dissous) ; après quoi on lave et on sèche à 500°C. La porcelaine concassée sert de support.

Obtention d'acétaldéhyde.

Deux méthodes de caractère très différent la permettent :

A) La plus récente est décrite dans le *B. I. O. S.* 370.

On combine l'acétylène avec le méthanol sous pression, catalyseur basique (KOH), d'où l'éther vinylméthylique et, par hydrolyse en présence de H_2SO_4, l'acétaldéhyde et le méthanol.

On peut distinguer quatre sections : vinylation, hydrolyse ou saponification, séparation, distillation du méthanol, réunies dans le flow-sheet figure 38.

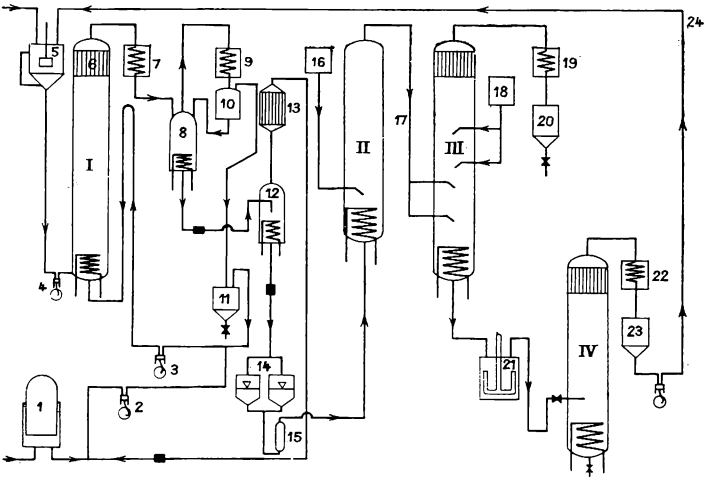


FIG. X-38. — Fabrication acétaldéhyde.

Les réactions sont en effet :

$$(A)\quad CH_3-OH + CH\equiv CH \xrightarrow{KOH} CH_3O\cdot CH = CH_2\,;$$

$$(B)\quad CH_3O\cdot CH = CH_2 + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{} CH_3CHO + CH_3OH.$$

La première, la *vinylation* se produit dans une tour de 15 m de haut et 1 m de diamètre intérieur (n° I) alimentée par une solution à 20 % de potasse caustique dans le méthanol, travaillant à 160°C et 16 atm. La pompe n° 4 envoie continuellement de cette solution, de façon à maintenir une concentration alcaline de 20 %. La pompe n° 3 assure la circulation du gaz (acétylène mêlé d'azote à environ 35-40 % d'acétylène), d'où il passe dans la condensation (n° 7 et 8) avec seulement 10 à 15 %. L'acétylène vient du gazomètre n° 1 par le compresseur n° 2.

Par le déphlegmateur n° 6, qui arrête le méthanol, l'éther passe, avec le courant gazeux, dans un condenseur à eau n° 7 et un séparateur à

élément chauffant n° 8. Le condensat ne contient pas de gaz et celui-ci est conduit à un autre refroidisseur 9 et un séparateur 10 qui achève la séparation. Le gaz de tête du condenseur 10 traverse le pot 11 par la succion de la pompe 3. Une partie du condensat crude-éther va à la colonne de dégazage 12 (à 6 atm) qui le débarrasse de l'acétylène. Le reste traverse le déphlegmateur 13 à 6 atm, grâce à une valve de décompression, sous l'effet du compresseur. Le crude est stocké au n° 14 sous 3 atm de pression d'azote.

Dans la section d'*hydrolyse* et de *distillation*, l'éther est envoyé d'une façon continue, sous le contrôle d'un rotamètre, à la tour II, de 10 m de haut et de 2,5 de diamètre, contenant une solution à 0,25 % de H_2SO_4 dans l'eau à 80-100°C, et où règne une pression de 2,5 atm. Le récipient 16 sert à maintenir la proportion d'eau et d'acide nécessaire. L'acétaldéhyde, mélangé d'eau et de méthanol, passe à la colonne de distillation III de 15 m de haut et 2,6 m de diamètre, du type à plateaux et clochettes ou à anneaux de Raschig, puis au condenseur 19 et de là au stockage. Pour éviter la formation d'acétal, on ajoute un peu d'eau acidifiée du récipient 18.

D'autre part, on recueille à la base de la colonne le méthanol qui se rend en 21 où il est agité avec une solution de soude caustique, neutralisé et expédié à la colonne IV aux fins de distillation (diamètre 2,5 m, hauteur 12 m) toujours à plateaux et clochettes. Quelques traces d'aldéhyde restantes sont résinifiées, ce qui permet de recycler le méthanol. Inutile de décrire le condenseur, la pompe et le récipient collecteur qui suivent et d'où le produit retourne en tête.

Pour 170 t/j d'acétaldéhyde, il faut 96 600 m³ d'acétylène, d'où 264 t d'éther (à 85 % et 15 % de méthanol) et 163,5 t/j de méthanol doivent être fractionnés.

Rendement : 97 % d'éther et 99 % à la saponification, soit en tout 96 %.

Les 1 000 m³/h de gaz, mesurés à 20°C et 16 atm, mélangés à 43 de méthanol, mêmes conditions, circulent à l'allure de 0,136 m/s. A la saponification, la vitesse atteint 0,25 et, dans la tour III, plus de 40 cm.

Les chaleurs de réaction sont :

pour $CH_3OH + CH \equiv CH \longrightarrow CH_3O \cdot CH = CH_2$: 30,7 kcal,

pour $CH_3O \cdot CH = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + CH_3CHO$: néglig.

Celles de vaporisation sont :

Éther vinylméthylique	104	kcal/kg
Méthanol	263	—
Acétaldéhyde (y compris chaleur de dissolution), env.	200	—
Eau	540	—

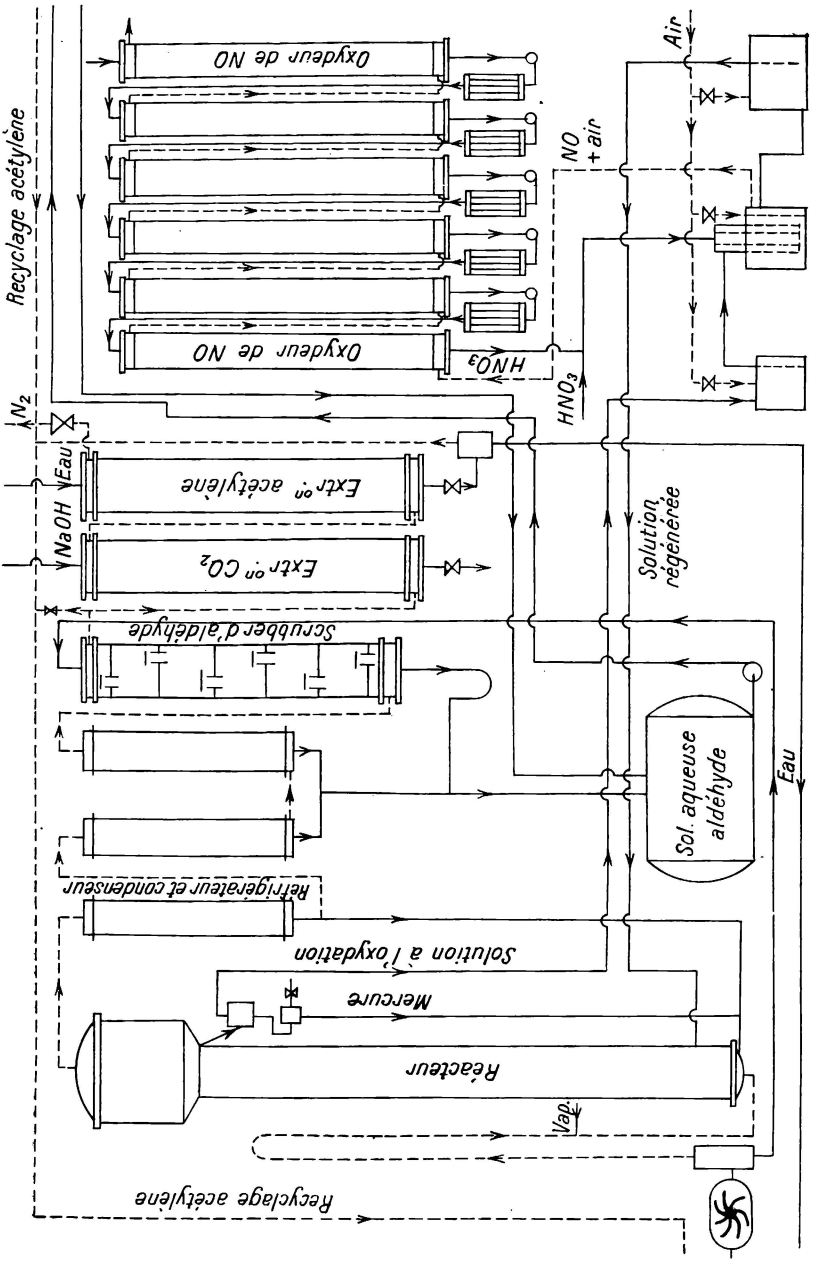


FIG. X-39. — Acétaldéhyde, crotonaldéhyde et acide acétique à partir de l'acétylène à Skopau (1re partie).

B) La méthode classique bien connue d'hydratation de l'acétylène fait le plus souvent partie d'ensembles considérables comportant son aldolysation, son oxydation (fig. 39) (voir *B. I. O. S.* 75 relatif à l'usine de Skopau).

Cette usine possède 12 réacteurs, 8 de 40 t/j, 4 de 60 t, ayant 11 m de haut et 1,10 m de diamètre, porté à 2,20 dans le 1/3 supérieur, avec garnissage en briques. Le catalyseur à bases de sels mercuriques et d'ions fer (Fe : 90 g/l ; Hg : 11,2 ; H_2SO_4 : 300), ressort épuisé ; à la base, avec le mercure mélangé au liquide (eau pp^{nt}) dont on le sépare et que l'on recycle

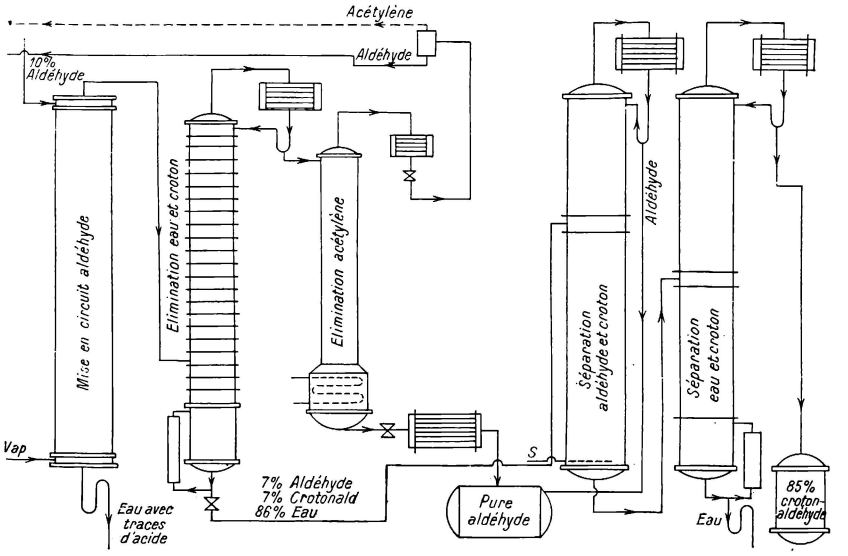


FIG. X-40. — Suite de la précédente figure.

après distillation et condensation. Une oxydation nitrique régénère le milieu catalytique.

L'acétylène arrive par la base.

Viennent ensuite un condenseur multitubulaire en inox, travaillant à 60°C, puis deux autres en acier doux à 25°C et enfin un scrubber en acier doux, le gaz sortant finalement à 90 % de C_2H_2 tandis que l'on recueille l'aldéhyde à 12 %.

L'acétylène retourne en tête.

Lavage (sous pression) à NaOH, et de nouveau à l'eau.

Puis on trouve trois ensembles de distillation continue en acier doux pour les 12 réacteurs (sauf pour la crotonaldéhyde). Il y a ensuite un séparateur d'aldéhyde, l'eau et l'acide étant mis à part : c'est une colonne de 11 m également et 2 m environ de diamètre en inox épais, où s'injecte de la vapeur vive, l'aldéhyde et l'eau allant à un condenseur à reflux. Le

non condensé passe encore dans une colonne à 22 plateaux et à barbotage, où il entre au 7e plateau et où l'on recueille de l'eau à 7 % d'acétaldéhyde et 6 % de crotonaldéhyde. Enfin un condenseur de 500 m² de surface achève l'opération avec renvoi à la production de C_2H_2 par chaudière en tête et mélange au C_2H_2 frais (recyclages déjà indiqués).

Cette chaudière est ainsi alimentée par le haut tandis qu'à la base se trouve le réchauffeur à vapeur ; puis, après une vanne réduisant la pression, il y a un séparateur par condensation, l'aldéhyde que l'on recueille en bas étant refroidi dans un réfrigérant multitubulaire de 120 m² de surface.

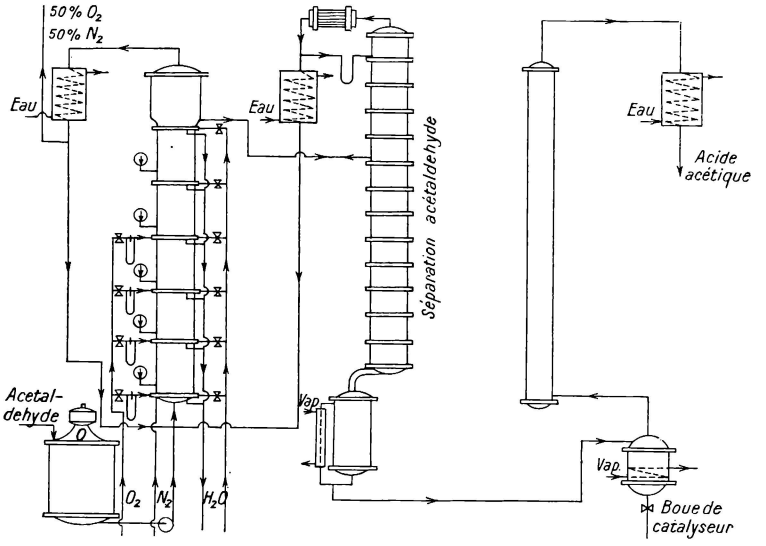


FIG. X-41. — Transformation catalytique acétaldéhyde en acide acétique.

Parallèlement, on sépare l'acétaldéhyde de la crotonaldéhyde en traitant la dissolution aqueuse de ces deux produits dans une colonne à empilage Raschig de 11 m de haut et 1,60 m de diamètre avec vapeur vive à la base, d'où l'acétaldéhyde sort techniquement pur tandis que s'écoule une solution à 4 % de crotonaldéhyde (avec impuretés diverses). Une deuxième colonne (cuivre ou aluminium) porte la teneur à 35 %.

Les rendements sont : acétaldéhyde 97 % du C_2H_2, soit 95 à 96 % de la théorie ; crotonaldéhyde 0,2 % de l'acétaldéhyde.

Pour la catalyse, consommation de 1,1 l de Hg par tonne produite et 6,5 l de SO_4Fe, 8 de H_2O, 7 d'acide nitrique 100 % ; enfin 3,5 t de vapeur.

Pour obtenir l'acide acétique, il y a deux appareils d'oxydation, chacun de 5 sections, en aluminium pur, 1 m de diamètre, 2,20 m de hauteur, garnis d'anneaux en aluminium silicié, chacun accompagné d'un refroidisseur à eau (toujours en aluminium pur) à serpentins (6 par section).

Il faut maintenir 70°C et un excès de 2 % d'oxygène (on alimente par un mélange de 50 % O et 50 % N) (fig. 41).

L'acétaldéhyde est envoyé à la base par une pompe en aluminium silicié ; le catalyseur (acétate de manganèse en solution aqueuse) est mélangé à raison de 0,5 à 1 g d'acétate par litre d'aldéhyde ; il y a condensation et recyclage. Puis distillation par colonnes à empilage (anneaux de porcelaine) à la pression atmosphérique (2 en marche, une en réserve), diamètre 1 m, hauteur 10 m. Ces colonnes sont en ferrosilicium. Après une série de trois appareils, un condenseur, et un réchauffeur en cuivre, un surchauffeur en NCT3 travaillant sous pression normale, une nouvelle série des mêmes appareils vient ensuite travaillant sous 0,7 atm absolu. Rendement 95 %.

Enfin on redistille l'anhydride sous 50-75 g/cm² dans une colonne de 1,30 m de diamètre, 11 m de hauteur, en acier coulé avec dôme de même métal, munie d'un refroidisseur en cuivre et trois en V2A. Le produit est stocké dans l'aluminium. La séparation des éthers se fait par séchage.

Pour obtenir l'acétone, il y a deux vaporisateurs en acier doux, garnis de porcelaine, 1 500 l avec serpentin au nichrome, contenance en liquide 750 l ; on y passe 3 × 100 l/h d'acide acétique après préchauffage dans quatre appareils verticaux de 4,30 m de haut, diamètre 1,20 m, avec tube continu ondulé. Cet acide acétique vaporisé passe alors dans la section catalyse constituée par trois chaudières à fond conique de 4,5 m de long, diamètre 3,40 m, le catalyseur (oxyde de cérium sur parcelles de ponce de 12 mm de diamètre ; 12 à 15 % d'oxyde par rapport à la ponce) placé dans l'espace annulaire. La température est maintenue à 420°C. Le faisceau est incliné à 45 % et chauffé.

Viennent ensuite un condenseur multitubulaire en acier doux (eau à l'extérieur des tubes), 26 tubes de 300 mm, 140 m² de surface, et un scrubber à anneaux de 0,60 m de diamètre et 8 m de haut.

On procède pendant 6 h à un lavage caustique dans deux laveurs par une solution aqueuse d'acétone où l'on verse de la soude. Puis on distille dans une colonne à 24 plateaux en acier doux de 1,30 m (après préchauffage) avec enveloppe chauffante.

On relave et on redistille.

Rendement 96 %.

Réduction.

Un premier exemple se présente dans la fabrication du 2-méthylfuran par hydrogénation du furfural, qui a été pratiquée aux U. S. A. à l'échelon usine-pilote pour des besoins de guerre. L'*I. E. C.* de mars 1948 a donné le flow-sheet d'un appareil, reproduit figure 42, qui est basé sur le traitement du furfural en phase-vapeur vers 140-320°C à la vitesse de 500 cm/h. Le pourcentage d'hydrogène absorbé est maximum vers 200°C

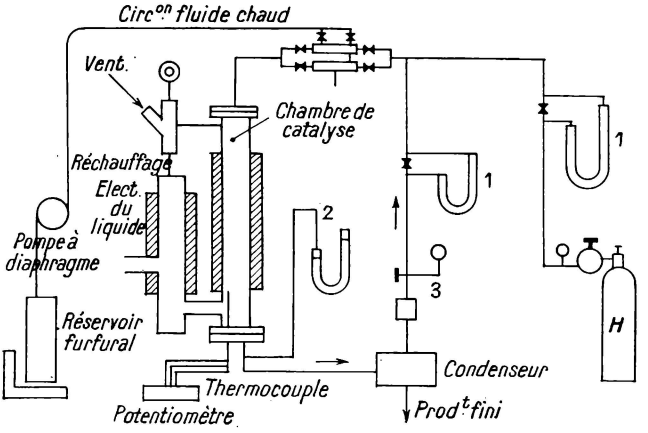


FIG. X-42. — Fabrication du 2-méthylfuran par catalyse à 190-200 °C.
1, 1, 2, Rotamètres ; 3, Manomètre.

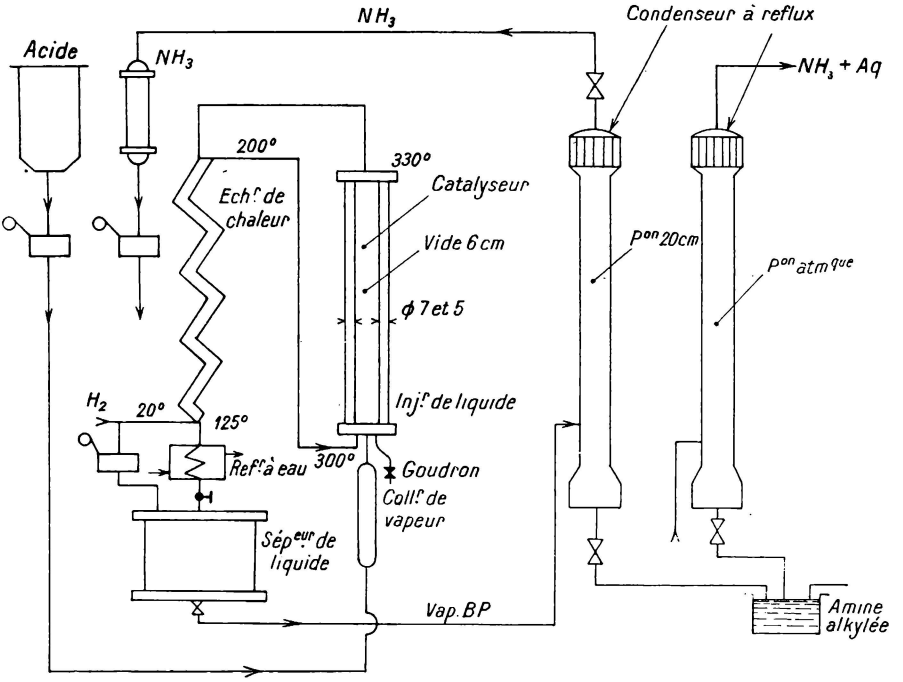


FIG. X-43. — Stéarylamines à Leuna.

et se maintient à peu près constant jusque vers 280°C. Le catalyseur est le chromate de cuivre sur support en charbon ; on le réactive par pompage d'air vers 200°C. La chambre de catalyse avait 8 à 9 cm de diamètre et environ 1,20 m de long ; elle était chauffée à la fois par thermo-couples réglables avec une circulation d'huile de la Dowtherm (1) en chauffage de base à 195-205°C. On remarquera le potentiomètre et les trois rotamètres 1, 2 et 3.

Notons que nous avons déjà rencontré, à propos de l'hydroquinone à Wolfen, un exemple de réduction à la poudre de fer (pour passer de la benzoquinone à l'hydroquinone, dernière étape de l'ensemble). Citons en outre la réduction d'un dérivé nitré en amine et l'obtention des stéarylamines à Leuna que nous allons décrire.

Tout d'abord le *B. I. O. S.* Misc 22, relatif à l'I. G. F. à Leuna, donne le flow-sheet reproduit figure 43, avec des détails sur les fabrications de *stéarylamines*, utilisées en flottation (pour le phosphate en roches par exemple à priver de potasse) par addition d'une émulsion d'asphalte. Avec un catalyseur aux sulfures (de nickel et accessoirement de molybdène), on arrive à une production semi-commerciale en quatre étapes :

$$(1) \qquad R \cdot CO \cdot OH + NH_3 \longrightarrow RCOONH_4 ;$$

$$(2) \qquad R \cdot CO \cdot ONH_4 - H_2O \longrightarrow RCONH_2 ;$$

$$(3) \qquad R \cdot CONH_2 - H_2O \longrightarrow RCN ;$$

$$(4) \qquad R \cdot CN + 2H_2 \longrightarrow R - CH_2 - NH_2.$$

Mais on peut opérer en un seul stade.

Le mode opératoire consiste à partir de l'acide stéarique commercial distillé, qui est pompé, dans un préchauffeur suivi d'une chambre (ou d'un tube) de réaction à 20-25 atm, avec H_2 et NH_3 vers 110°C. Le lit de catalyse est lui-même préchauffé en deux étapes, d'abord par échange avec la vapeur affluante, puis électriquement jusqu'à 300°C pour le gaz ; le liquide arrive en jet, s'écrase sur un déflecteur, et est ainsi finement atomisé par le courant de vapeur. Il faut maintenir 300 à 330°C (la chaleur de réaction y suffit d'ailleurs). L'effluent, constitué par l'alkylamine avec un peu de CO_2 et de vapeur d'eau, est ramené à 40°C par échange avec le mélange alkylamine et NH_3 condensés, et séparé de H (destiné à être recyclé) dans un séparateur de liquide. Ramené à 20 atm, il est soumis au fractionnement dans une colonne de Raschig dont l'échappement en NH_3 retourne à la réaction tandis que l'amine est redistillée à la pression atmosphérique.

On utilise pour NH_3 la dissolution du commerce et l'hydrogène à

(1) Le Dowtherm A est un mélange d'oxyde de diphényle et de diphényle dans les proportions de 73,5 % et 26,5 %, fondant à 12,1°C, bouillant à 260°C, chaleur spécifique 0,56 à 200°C.

97-98 % de pureté (exempt de CO_2 et de CO qu'on utilise en produisant du méthanol par sa réaction avec H_2). La pression est obtenue par une pompe à gaz Bosch. On dégoudronne toutes les 8 h.

On produit environ 0,3 vol par volume de catalyseur et par heure, en recyclant l'hydrogène à raison de 5 à 10 m^3 par heure.

Au total 10 t par mois peuvent être ainsi obtenues.

Le tube réacteur en Inox N8 a 200 mm de diamètre et 5 m de long : le réservoir d'acide est en acier au cuivre ou Inox, le réchauffeur et l'échangeur sont en Inox N8, le reste en acier ordinaire.

Pour fabriquer le catalyseur, on part de CO_3Ni en suspension dans l'eau, on ajoute une solution d'acide molybdique, on porte à 100°C et on fait agir H_2 et H_2S. La température monte vers 200 à 300°C, on s'y maintient 5 à 10 h, on purge par un courant d'azote ; après granulation fine, on comprime en plaquettes de 6 à 8 mm de diamètre et autant de long. Quand il est fatigué, on peut le régénérer par chauffage à 400-450°C dans un courant d'air, pour brûler le carbone, puis on refait agir H_2 et H_2S à 200-300°C.

Réactions diverses au départ d'ammoniac.

Premier exemple : éthanolamines. — Citons comme exemple le flow-sheet (fig. 44) extrait du *B. I. O. S.* 1059 et concernant la fabrica-

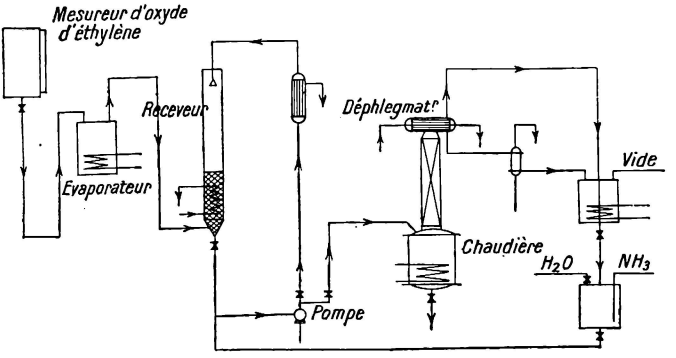


FIG. X-44. — Fabrication d'éthanolamines.

tion des *éthanolamines* par action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène suivant les réactions :

$$(CH_2)_2O + NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2CH_2OH \quad \text{monoéthanolamine ;}$$
$$2(CH_2)_2O + NH_3 \longrightarrow NH(CH_2CH_2OH)_2 \quad \text{diéthanolamine ;}$$
$$3(CH_2)_2O + NH_3 \longrightarrow N(CH_2CH_2OH)_3 \quad \text{triéthanolamine.}$$

L'I. G. F. l'effectuait à Ludwigshafen et à Hüls.

On remarquera l'évaporateur, d'une puissance de 150 kg d'oxyde d'éthylène par heure, la tour de réaction de 1 m de diamètre, hauteur 8 m, avec serpentin refroidisseur de 50 m^2 occupant un peu moins du tiers de la hauteur de la tour, le tout en acier et, pour 2 atm de pression, sans aucun remplissage, le refroidisseur en MS (1), surface d'échange 80 m^2, la pompe pour un débit de 18-20 m^3 de liquide qui doit vaincre la résistance du refroidisseur et du réacteur. Le produit (60 % de di, 30 % de tri et 10 % d'éther) est purifié par un distillateur en MS, constitué par une chambre de chauffe de 3,3 m à serpentin de vapeur éprouvé à 8 atm, surmonté d'une colonne à empilage d'anneaux et d'un déphlegmateur, et suivi d'un refroidisseur et d'un collecteur refroidi à l'eau, le tout d'ailleurs calculé pour travailler sous vide au besoin. La température de marche est de 35 à 40°C pour la diamine. Un deuxième distillateur sous vide, en MS aussi, de 1 m^3 de capacité, avec remplissage usuel et chambre de chauffe muni, en dehors du serpentin à 21 atm, d'un agitateur.

Enfin un réservoir en MS de 1 m^3 environ pour la préparation de la solution ammoniacale qui doit être à la teneur de 30 %.

Rappelons qu'aux U. S. A. (Brevet Shell de 1940), on remplace avec succès NH_3 en solution par du carbonate d'ammoniaque (rendement de 66,2 %) avec possibilité d'obtenir à volonté mono, di ou tri.

Rappelons aussi, que le *B. I. O. S.* 1154 décrit la fabrication de la diéthylamine par l'hydrogénation de l'acétaldéhyde en présence de NH_3 sur catalyseur au Ni, activé par des traces de Cr, à 120-150°C, sous la pression atmosphérique. Cela a été réalisé à Ludwigshafen et donne 19 % de mono, 25 % de di et 75 % de tri. Séparation par fractionnement.

Deuxième exemple : éthylènediamine. — A la même usine, le même rapport décrit la production de l'éthylènediamine en phase liquide depuis l'éthylène dichloré et NH_3 (proportion 1/20) dans une colonne à empilage de 0,3 m de diamètre et 8 m de haut en acier ordinaire, sous 90 atm et à 100°C ; on y regrettait de ne pas avoir utilisé du V2A, car il y avait un peu d'attaque, souillant légèrement le produit et faisant craindre une usure rapide.

Troisième exemple : phtalonitrile. — Le *B. I. O. S.* 986 donne plusieurs exemples de fabrications analogues, par exemple le phtalonitrile et l'acétonitrile (fig. 45, 46, 47).

Le premier, à Ludwigshafen, est produit dans un appareil qui comprend : un réservoir d'ammoniaque liquide à 16 atm ; un évaporateur à 3 atm ; un préchauffeur à 20 atm ; un deuxième préchauffeur à résistance électrique avec régulateur ; une chaudière de fusion, par vapeur à 20 atm, de l'anhydride phtalique ; un évaporateur en acier ; un deuxième préchauffeur électrique ; un convertisseur de contact, avec chauffage électrique,

(1) Le MS est un acier Krupp.

de 1 000 litres environ ; deux séparateurs cylindriques en aluminium, avec refroidissement à l'eau en pluie (il est parfois difficile, en été, d'y parvenir à la solidification) ; deux séparateurs à persiennes en aluminium, chacun de 10 éléments mobiles pouvant être bloqués ou manœuvrés par un mécanisme à excentrique ; deux filtres à anneaux de Raschig ; deux autres à toile métallique ; un condenseur tubulaire en acier, suivi d'un second refroidi à la saumure et d'un collecteur d'eau ammoniacale ; une colonne à anneaux de Raschig pour les mêmes ; deux séchoirs sous vide à plateaux d'aluminium à circulation d'eau chaude pour le phtalonitrile ; un condenseur en acier ; un séparateur d'eau chaude avec pompe de circulation pour chauffer le séchoir ; enfin une pompe à vide.

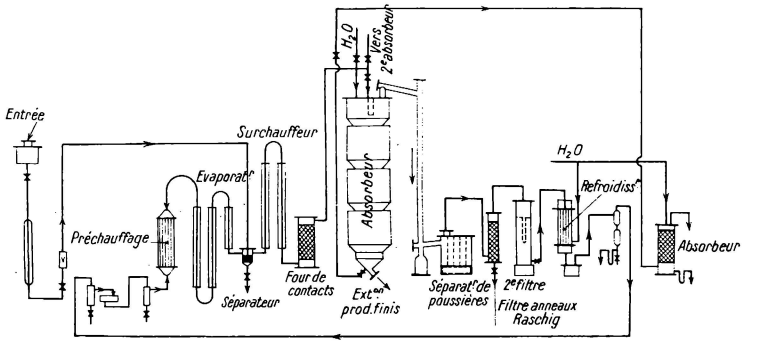


FIG. X-45. — Fabrication de phtalonitrile à Ludwigshafen.

Le convertisseur cylindrique comporte des réchauffeurs électriques suspendus au couvercle, contenus chacun dans une enveloppe en acier avec retour par le centre dans un élément de céramique, et ayant la forme de serpentins ; le bas de la chambre est chauffé par des éléments analogues, tous contrôlés par thermostats.

L'ammoniaque atteint 180°C dans le réchauffeur à vapeur et 340°C dans le réchauffeur électrique. On maintient un excès de pression de 20 à 30 mm de Hg par ventilateur réglant l'entrée d'air. On charge l'anhydride phtalique toutes les heures ; le mélange est porté à 400-430°C. La réaction est endothermique. Le gaz dinitrile sortant, avec vapeur et excès d'ammoniaque, est rapidement refroidi à 210-230°C par l'air extérieur, le nitrile tombe en poudre jaune vers 90°C. Les 10 à 15 % restant sont extraits dans le séparateur à persiennes et les appareils suivants. Il ne doit pas y avoir plus de 5 à 7 % de gaz non absorbé.

Il existe un séchoir à plateau, fonctionnant à l'eau chaude (ne pas dépasser 60°C), pour traiter le produit.

Vie du catalyseur ; 2 à 3 mois (bauxite calcinée en parcelles de 5 à 8 mm).

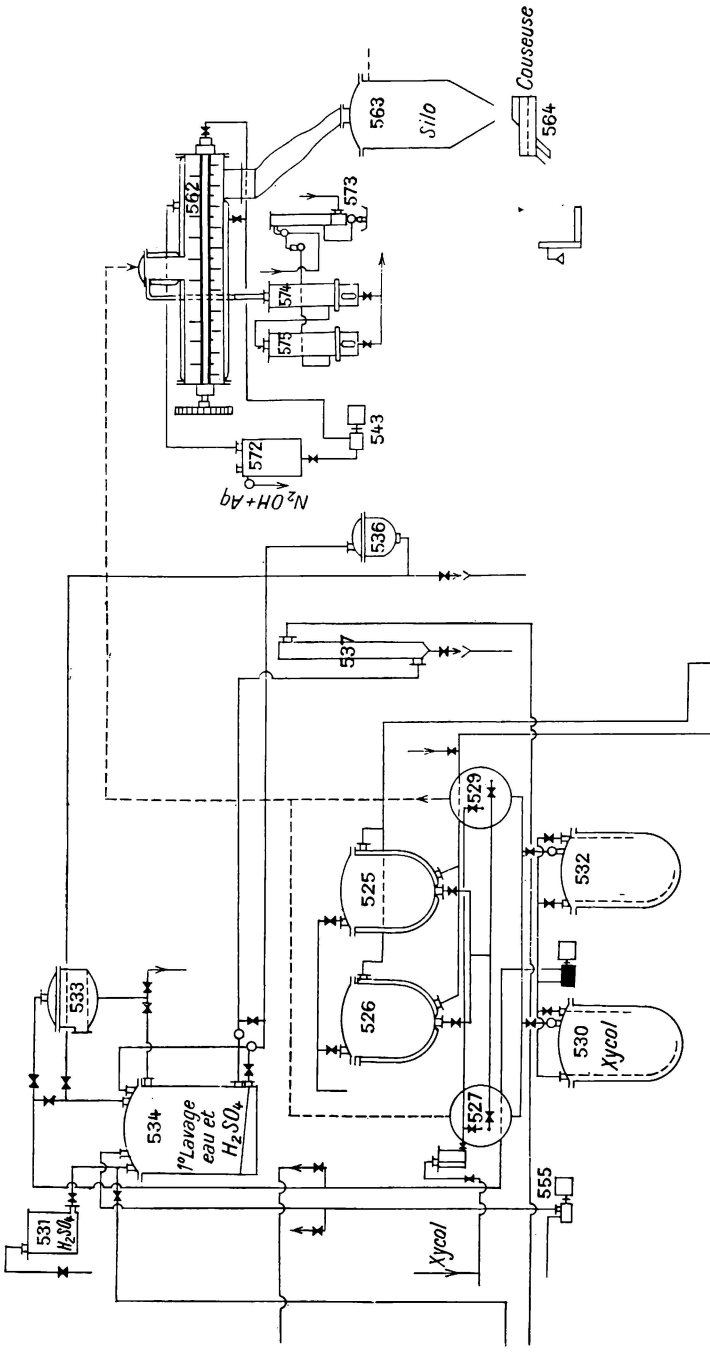


FIG. X-46. — Fabrication acétonitrile et phtalonitrile.

525, 526, Autoclaves en parallèle ; 527, 529, Réservoirs ; 530, 532, Autoclaves en parallèle pour extraire les résidus ; 537, Colonne ; 571, Condenseur ; II, Neutralisation et stockage.

Production : 8 à 10 t/mois.

Rendement : 78,7 à 79,4 de l'anhydride entrant, c'est-à-dire 91 à 91,8 % du rendement théorique.

La pureté semble avoisiner 90 %.

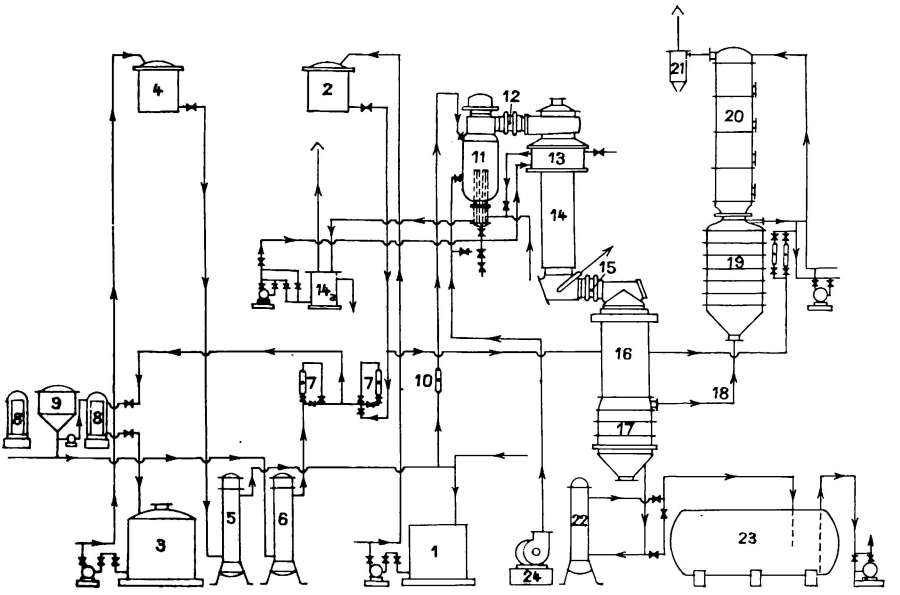
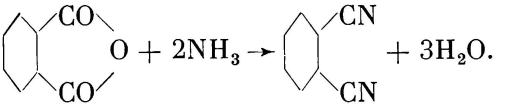


FIG. X-47. — Fabrication acétonitrile et phtalonitrile.

2, Mesureur supérieur ; 3, Récepteur de mélange ; 4, Réservoir supérieur de mélange ; 5, 6, Évaporateurs à chaud ; 7, Mélangeur Siemens ; 9, Filtre ; 10, Rotamètre ; 11, Évaporateur ; 13, Caisse de contact ; 14, Refroidisseur de gaz ; 16, Condenseur ; 19, Colonne à plateaux ; 20, Colonne à anneaux ; 23, Réservoir produit fini.

Dans une installation de 25 t, on a essayé sans succès une récupération par échangeur, qui fut d'ailleurs détruite peu après.

Formule :



Ce composé est essentiellement utilisé comme point de départ de colorants (phtalocyanines), et en agronomie. De même :

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 \rightarrow 2CH_3CN + 3H_2O.$$

Enfin les *B. I. O. S.* 1147 et *Tript.* 2526 contiennent des flow-sheets et des détails relatifs à la *nitroaniline* et *paranitroaniline* (fig. 48 et 49)

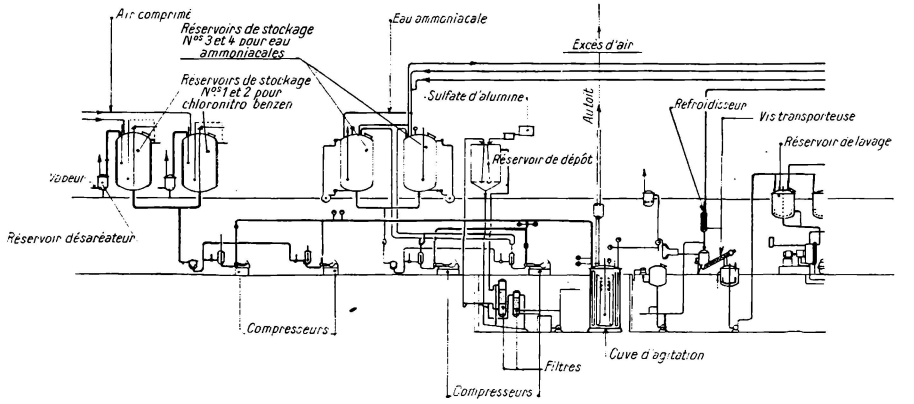


FIG. X-48. — Flow-sheet fabrication nitroaniline.

obtenues à Höchst par amination continue : trois procédés faisant l'objet de deux diagrammes. Celui ci-dessus et celui de la figure 50.

1° Action de NH_3 en solution aqueuse sur le parachloronitrobenzène

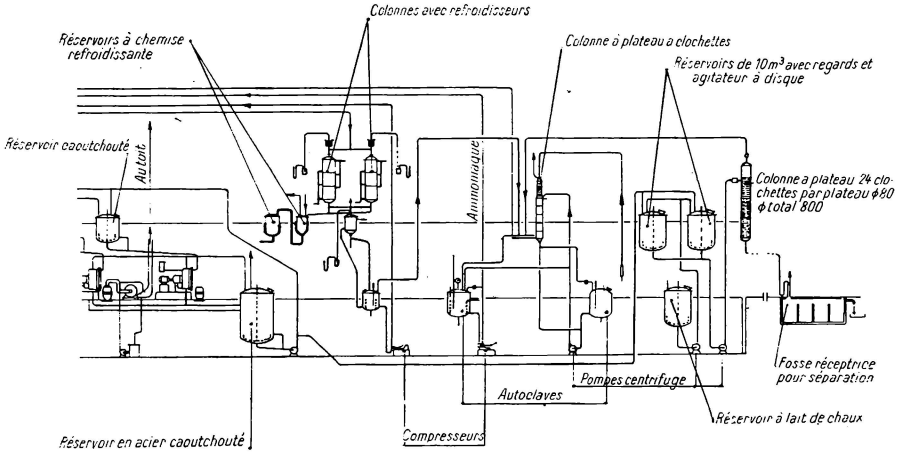


FIG. X-49. — Flow-sheet fabrication paranitroaniline.
Prolongement droit de la figure 41.)

sous une forte pression dans un autoclave. L'explosion de l'appareil est encore dans toutes les mémoires et on a cherché à modifier le procédé.

2° On a cherché la concentration optimum de NH_3 : 60 % à 190-240°C ; mais elle semble moins importante que la température et aussi que l'effet

des impuretés telles que Ni, Co, Si, Mn et Fe, qui sont néfastes, tandis que NaOH et Cu seraient des activants. Le choix des matériaux a conduit au tableau ci-dessous :

Acier possible, sauf si T dépasse 200°C et concentration 50 %.
Acier au carbone, au-dessus.
Cu très attaqué.
V2A intact jusqu'à 240°C pour toute concentration.
Alu non attaqué pour 240°C, 60 %.
Argent non attaqué pour 240°C, 60 %.

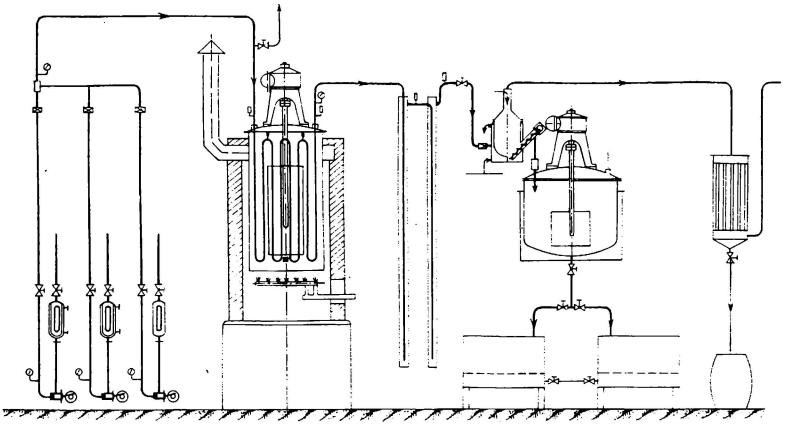


FIG. X-50. — Nitroaniline (autre procédé).

En fin de compte, on a construit en V2A l'usine-pilote du second diagramme qui fonctionne en continu et permet, suivant les matières premières, d'obtenir l'un des quatre produits ci-dessous au débit indiqué :

Ortho-nitroaniline	25,5	kg/h
Para-nitroaniline	18,9	—
4-chloro-2-nitroaniline	34,5	—
2-chloro-4-nitroaniline	33	—

Réactions catalytiques.

Ces réactions ont fait récemment l'objet de nombreuses études qui ont abouti à une transformation profonde des procédés classiques : le solide (souvent, le catalyseur) est pulvérisé, et mélangé intimement avec le ou les gaz réagissant.

Puis il est récupéré après réaction, au moyen de dispositifs variés tels que les cyclones. C'est le procédé dit « fluid catalyst ».

Voici un flow-sheet extrait d'un article de Trainer et al. dans l'*I. E. C.* (janvier 1948) (fig. 51) relatif à une usine-pilote de cracking. Il s'agit de produire 3 barrels (environ 4 500 l) par jour dans un bâtiment d'environ 5 m × 20 m de surface, 12 m de haut, avec un appentis de 6 m de haut et une tour en bout de 15 m de haut et 4 m × 4 m en plan. De ses résultats dépendait la construction par la Shell d'une usine définitive 5 300 fois plus importante (16 000 barrels).

La vitesse du courant gazeux était de 4,5 à 9 m/s.

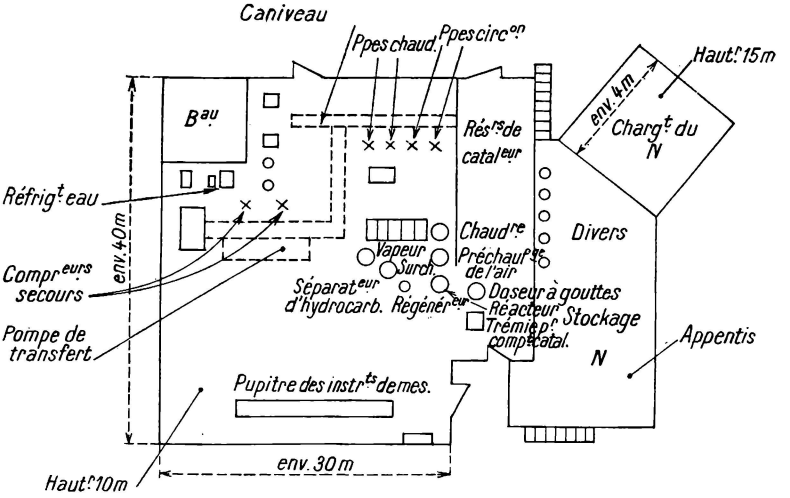


FIG. X-51. — Plan usine pilote. Cracking par fluid-catalyst (Shell).

Production env. 600 l/j (projetée 3000 m³/j).

Le réacteur avait 16 cm environ de diamètre et on passait de 400 à 550 kg de « fluid catalyst » par mètre cube. La pression était de 2,1 kg/cm² (environ) et naturellement le catalyseur était recyclé après régénération (à 550°-600°C) ; la température de réaction de 460 à 515°C était obtenue grâce à la grande quantité de chaleur dégagée par la combustion du coke.

Certains ingénieurs américains cherchent à mettre au point des appareils standard pour cet usage. L'*I. E. C.* de novembre 1948 expose très en détail ces efforts en vue des nombreuses applications possibles :

1° d'abord le craking catalytique proprement dit, où c'est le catalyseur qui est un solide en fines particules ;

2° ensuite le cas où l'un des réactifs est le solide mis en particules (charbon pulvérisé destiné par sa combustion à produire le gaz) ;

3° le solide pulvérisé est un simple agent de transport de chaleur ;

4° le solide est un absorbant (en vue de l'extraction de vapeur d'eau ou récupération de carbures d'hydrogène légers).

Le système a, en effet, les avantages suivants :

1° coefficient de transmission de chaleur très élevé, tant dans le passage du gaz au solide en suspension, à cause de la grande surface de contact, qu'au travers de la couche fluidisée, à cause de la vitesse élevée, et aussi entre couche et paroi fixe, à cause des chocs innombrables (il est donc indiqué tout particulièrement pour les réactions à forts dégagements de chaleur) ;

2° l'agitation violente favorise les contacts gaz-solide et solide-solide, ainsi que le mélange si l'on introduit du solide frais, toutes choses qui activent les réactions ;

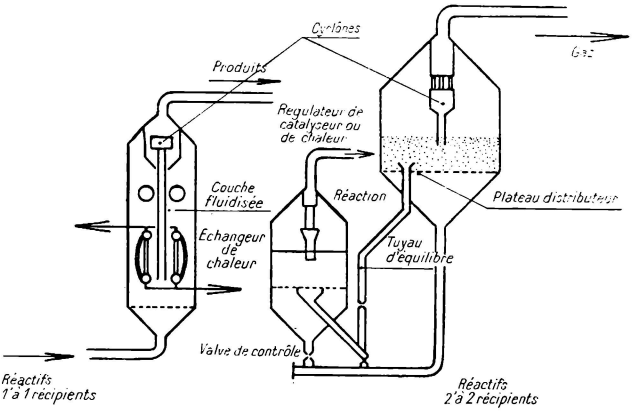


FIG. X-52. — Catalyse fluide
(procédé à un récipient à gauche) (procédé à deux récipients à droite).

3° il n'y a presque pas de limite aux quantités que l'on peut traiter (on cite des cas de 1 200 et même 1 800 t/h) ;

4° la régénération et la remise en circulation sont faciles.

Ce procédé vient de renouveler avec succès la synthèse de SO_3.

Malgré ce qui a été exposé au 1°, il y a aussi, dans le cas de l'isothermie, des avantages dus à ce que les températures sont très bien uniformisées. On cite un régénérateur de craking de 12 m de diamètre, fonctionnant à 1 100°C et brûlant 7 300 kg de charbon à l'heure, où les écarts de température n'atteignent par 12°C. Cependant, il faut reconnaître qu'il ne convient que pour des temps de contact modérés, de l'ordre de 1/100 de seconde.

Pour un seul palier de pression, par exemple de 10 à 30 kg/cm², il suffit d'un système à un récipient (fig. 52). Sinon, il faut prendre des précautions pour obtenir une bonne répartition des pressions et éviter les pointes qui, lorsqu'elles commencent, ont une tendance à s'exagérer (tuyaux d'équilibre ou systèmes automatiques).

Il y a lieu d'étudier les pertes possibles de solide en vue de les réduire ; on est arrivé industriellement à les ramener à moins de 0,005 %.

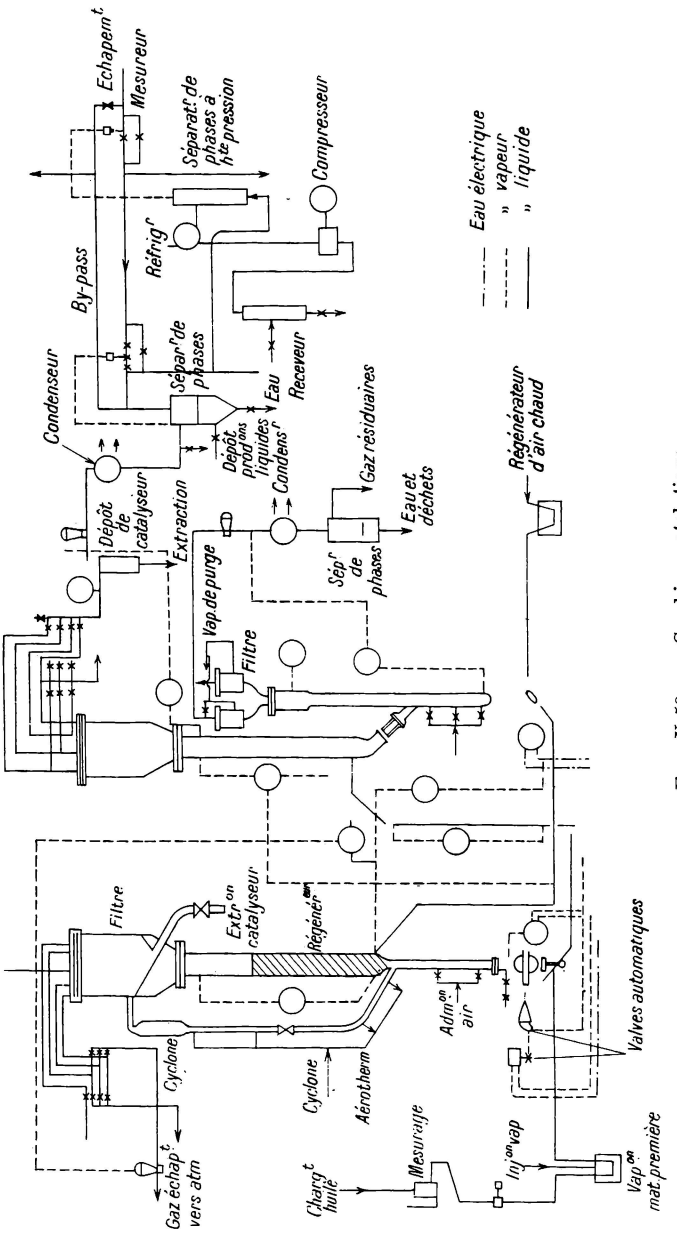


Fig. X-53. — Cracking catalytique.

Pour les très grandes vitesses, se prémunir aussi contre l'érosion, qu'il ne faut pourtant pas s'exagérer.

Le principe du récipient unique convient lorsqu'aucune contamination ou variation d'activité n'est à craindre et quand il faut soit assurer l'isothermie, soit pourvoir à d'importantes transmissions de chaleur. Celui des deux récipients est préférable si la régénération doit être fréquente ou si de grandes quantités de chaleur sont introduites par la réaction ou pour elle.

Il y a aussi un problème de distributeur (grille et soufflage), un pro-

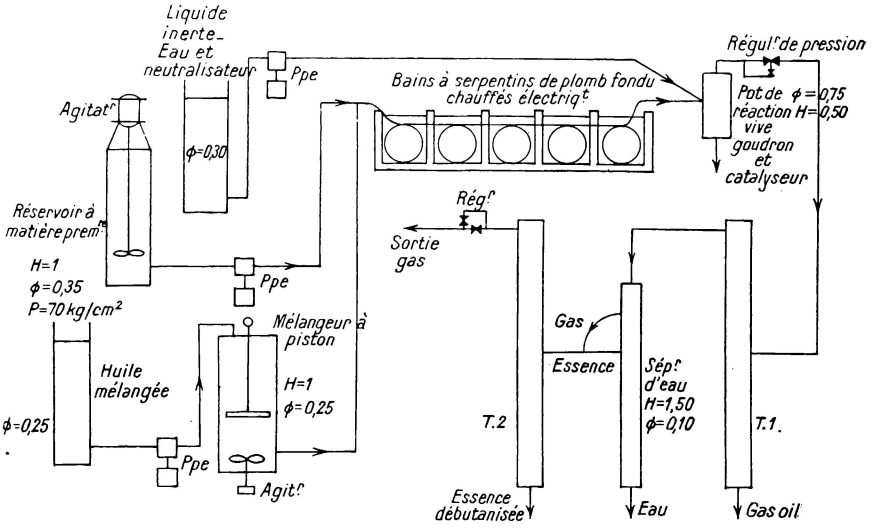


FIG. X-54. — Cracking catalytique.

blème de hauteur de séparation, enfin un choix à faire entre cyclone et filtre.

Toutefois les méthodes classiques sont encore souvent utilisées : l'effort des techniciens se porte sur l'amélioration des catalyseurs, et sur la régulation précise des débits et des températures. A titre d'exemple de cracking catalytique, le lecteur se reportera aux deux schémas 53 et 54 qui donnent un aperçu de la complexité des usines qui mettent en œuvre une opération à première vue assez simple.

Polymérisation.

Il s'agit d'une opération importante, dans la chimie moderne, pour les plastiques, les gommes artificielles, les textiles synthétiques.

Mowital et dérivés. — Voici, extraite du *C. I. O. S.* XXVI-11, la fabrication à Höchst du *Mowital*, qui est un alcool polyvinylique partiellement acétalisé. On part donc (fig. 55) d'un acétate de polyvinyle (Mowilithe) que l'on saponifie partiellement (80 %) au moyen de SO_4H_2/CH_3OH, puis on acétalise au moyen d'acétaldéhyde, en présence de ClH comme catalyseur. Le Mowital est utilisé comme base de lubrifiants et d'adhésifs. Le Mowilithe ou acétate de polyvinyle qui est utilisé, comme le montre le flow-sheet, à titre de matière première, est également employé en peintures et enduits.

Les agitateurs sont en aluminium.

Nous reverrons un peu plus loin le Mowilithe dans ses applications (cuir artificiel par exemple).

Desmodurs. — Le *C. I. O. S.* XXII, 16 précise les fabrications de polyuréthanes à partir de polyesters (Desmophènes) présentant des

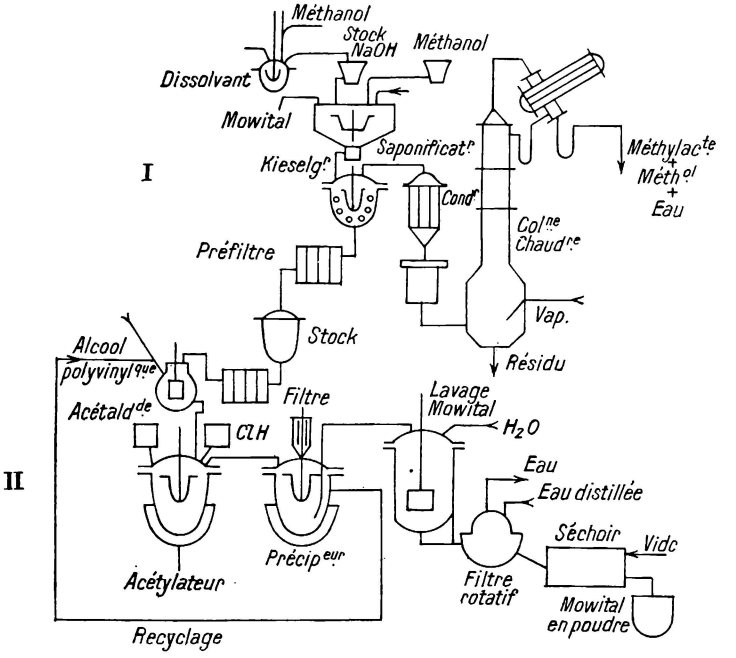
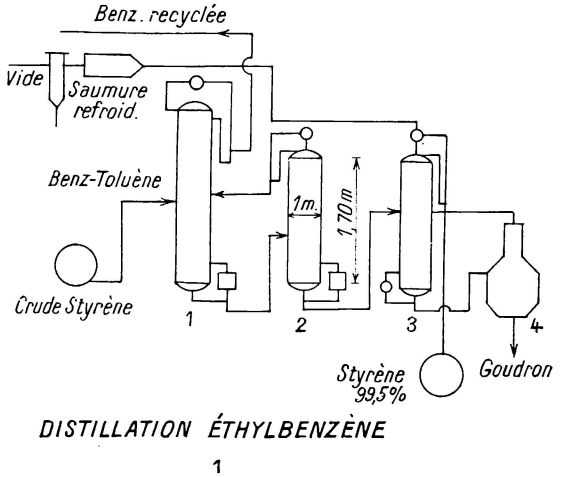


Fig. X-55. — Fabrication du Mowital par catalyse.

I, Préparation du mélange avec catalyseur ; II, Exécution de la réaction.

fonctions « alcool » libres, par condensation avec des polyisocyanates. Ce même C 105 traite des polyesters d'un diol particulier, le 1,4 butanediol, intermédiaire de la synthèse du butadiène par le procédé Reppe.

Caoutchouc synthétique (Schkopau). — Avec le *C. I. O. S.* XXII-20, nous arrivons aux problèmes du *caoutchouc* : il s'agit de l'usine



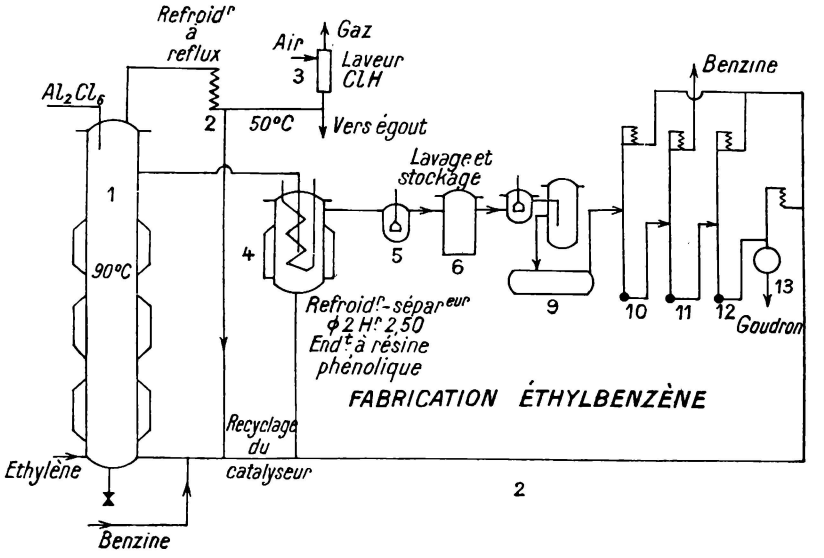


FIG. X-56. — Flow-sheet de la fabrication et de la distillation de l'éthylbenzène.

de Schkopau de l'I. G. F., dont les fabrications sont énumérées et résumées ici. Ce sont :

a) Le styrène, à partir de la benzine purifiée par neutralisation et distillation et de l'éthylène (de synthèse) en présence de chlorure d'alu-

minium-anhydre, et ensuite déshydrogénation par un oxyde métallique (zinc, chrome, aluminium, potassium).

b) Le chlorure de vinyle, par addition de Cl à l'acétylène (catalyseur: carbone actif imprégné de 10 % de chlorure de mercure à 110-120 °C). Séparation par fractionnement, etc.

c) Le tétrahydrofuran.

d) Le butanediol, procédé Reppe, par la formaldéhyde et l'acétylène, en présence de méthylure de cuivre précipité en CuOH sur gel de silice; ou par hydrogénation à 90 atm, 270°C, acide phosphorique catalyseur.

Voici, pour la même usine, d'après le *C. I. O. S.* XXVII-6, des détails sur les fabrications de l'éthylbenzène et du styrène.

Pour la première — flow-sheet de la figure 56 — on partait de la benzine, purifiée (par lavage à H_2SO_4), distillation pour séparation du toluène et de CS_2, puis neutralisation et deuxième distillation.

La condensation C_2H_4/C_6H_6 a lieu dans une tour, en présence de chlorure d'aluminium d'où l'éthylbenzène $C_6H_5 — C_2H_5$.

Rendement : 95 à 96 % en benzine (recyclée), 92 à 94 % pour l'éthylène (proportion de catalyseur : 1/35).

Les cotes du séparateur sont portés sur la figure.

Les nos 10, 11 et 12 correspondent à trois colonnes à plateaux, la première de 1,60 m de diamètre éliminant la benzine ; la deuxième l'éthylbenzène ; la troisième, à anneaux de 100 mm, a 1,30 m de diamètre et 8 m de haut. En 13 se déposent les polyéthylbenzène et le goudron. Le tout en acier.

Suit l'installation (représentée sur la figure 57) de déshydrogénation : cette réaction a lieu dans un réacteur composé de faisceaux de 22 tubes en Inox 18×8 et chauffé par les gaz de combustion (ou en alliage cuivre à 3 % Mn). Le condenseur est en métal Amirauté.

Le catalyseur, qui travaille sur des gaz préchauffés, est composé de ZnO, 80 %; Al_2O_3, 10 %; CuO, 5 à 7 %; KOH, 2 à 3 %; Cr_2O_3, 5 à 7 %. Vient ensuite une tour à anneaux.

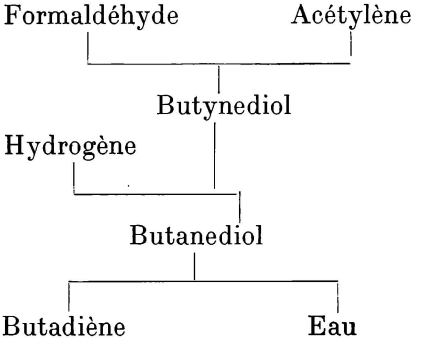
Pour la distillation — partie droite de la figure 56-1 — tout est étamé (sauf le stockage en alu). Le mélange d'éthylbenzène et de styrène est introduit dans le réservoir marqué « crude styrène ». La première chaudière produit de l'éthylbenzène à 2 % de styrène, la deuxième du styrène à 2 % de goudrons, la troisième du styrène pur.

Elles sont surmontées de colonnes à plateaux qu'il faut nettoyer une fois par an.

Caoutchouc (Ludwigshafen). — Le *C. I. O. S.* XXII-7 donne un aperçu général intéressant de la fabrication du *caoutchouc synthétique à Ludwigshafen* où l'on parvenait à 30 000 t environ de Buna S3 par mois, nécessitant la transformation de 1 000 t d'éthylbenzène (dont la moitié venait de Schkopau) en styrène.

D'autre part, toujours à Ludwigshafen, 20 000 t de butadiène étaient

polymérisés en Buna S dans 48 réacteurs (6 groupes de 8). Alors que partout ailleurs en Allemagne était utilisé le procédé à l'aldol, ici on pratiquait celui de Reppe par transformation en butynediol du mélange formaldéhyde-acétylène et par déshydratation en butadiène suivant le schéma bien connu.



Ensuite 70 % de butadiène et 30 % de styrène étaient mélangés, émulsifiés par la naphtaline sulfonée (100 pour 106 d'eau), polymérisés dans sept réacteurs (rendement 82 % en 30 h, coagulation effectuée par NaCl et $CaCl_2$), enfin asséchés dans un appareil à 19 passages. On connaît par ailleurs le traitement relatif au schéma ci-dessus consistant en :

a) Production d'acétylène par carbure de calcium à contre-courant, dans un tambour rotatif, sous injection d'eau qui entraîne la chaux, envoyée de là aux engrais. Le gaz est lavé, passe dans une tour à H_2SO_4 dilué, puis à hypochlorite de soude et eau de chlore.

b) Formaldéhyde et méthanol (venant de Leuna) dilués et vaporisés par vapeur d'eau à moyenne pression, mélange avec C_2H_2 et envoi au catalyseur.

c) Hydrogène du gaz à l'eau purifié par Ni catalyseur pour en extraire CO (de 0,05 à l'origine, il faut descendre au-dessous de 0,001 %) dans deux colonnes : diamètre 0,8 m, hauteur 18 m.

d) Transformation catalytique en butynediol du mélange formaldéhyde, méthanol et acétylène à 100-120°C et 4 à 5 atm dans huit réacteurs continus de diamètre 1,50 m et hauteur 18 m (catalyseur : acétylure de cuivre sur support de silice, permettant de ne laisser que 15 % de formaldéhyde qui seront d'ailleurs recyclés), séparateur, scrubber dont la phase liquide va à la purification. (Il y a en fait quatre groupes de deux réacteurs en série.) Cette purification se fait dans quatre colonnes de fractionnement : la première enlève méthanol, propargylol et formaldéhyde non utilisée, à 1,5 atm ; la deuxième à pression atmosphérique, 63°C en haut, 92°C en bas et la troisième, conditions analogues continuent simplement le travail de la précédente ; la quatrième, à 67°C, effectue une véritable purification.

e) Transformation en butanediol par catalyseur Cu et nickel sur

silice (vie 1 à 3 mois, consommation 1 l par jour pour 4 kg de butanediol), avec préchauffage du butynediol et de l'hydrogène, dans cinq réacteurs de diamètre 0,8 m, hauteur 18 m [entrée par le haut, excès d'hydrogène (80 fois) à cause de la grande chaleur dégagée par la réaction et de la nécessité de ne pas dépasser 120°C], suivis d'échangeurs (ce sont eux qui préchauffent les gaz d'entrée) et d'un refroidisseur.

Purification dans sept colonnes à barbotage : la première, à la pression atmosphérique, dégage le butanol ; la deuxième, même pression, beaucoup d'eau et butanediol en solution (utilisé pour le tétrahydrofuran) ; la troisième, sous vide, achève d'enlever l'eau ; la quatrième et la cinquième, sous un vide plus poussé, donnent du butanediol dilué ; les dernières, avec un vide plus élevé, distillent ce qui sort des 4e et 5e.

f) Enfin passage du butanediol au butadiène sous pression de 1 atm, catalyseur phosphate de soude sur grosses granules de coke, dans douze réacteurs cylindriques verticaux en acier (segments coulés jointés par brides), avec au pied des vaporiseurs par vapeur à 100 kg. Le tout est suivi de deux trains de distillation pour 500 m³/mn à 3,5 atm, séchage caustique, production 20 000 t/an.

Le *C. I. O. S.* XXVII-85 est aussi consacré en partie au *styrène*, toujours à Ludwigshafen, et donne plus de détails : la production, modeste en 1928 (550 t/an), a atteint 3 000 t en 1935 et 14 000 en 1943.

Le point de départ est l'éthylène, obtenu par la déshydratation catalytique de l'alcool, la transformation d'un mélange de ce corps et de benzine en éthylbenzène sur catalyseur au chlorure d'aluminium, et la déshydrogénation catalytique de ce produit qui donne le styrène.

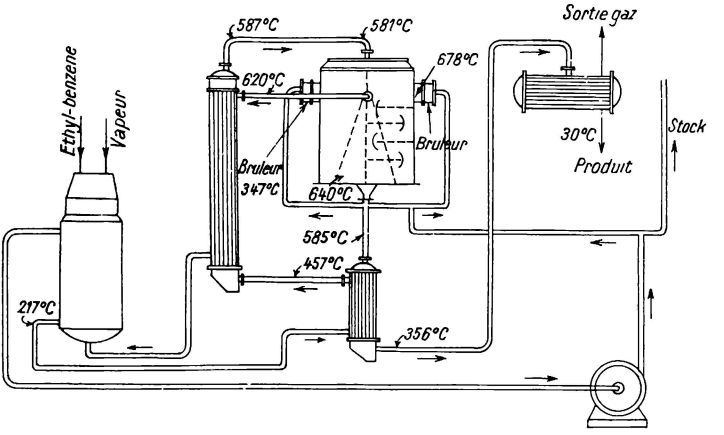


Fig. X-57. — Flow-sheet du styrène.

Cette dernière opération fait l'objet du flow-sheet (fig. 57). Des poids égaux de matière première neuve et de matière recyclée, mélangés à un poids double de vapeur, passent à un vaporiseur, puis à un échangeur de

chaleur, pour arriver aussi exactement que possible au point de réaction. Ensuite vient le catalyseur en tubes de 220 mm de diamètre (en acier au chrome-manganèse), chauffé extérieurement par un foyer susceptible de fournir la chaleur de réaction et de maintenir la température à 600°C. Après refroidissement rapide par échange, le gaz est condensé de façon à en séparer une liqueur à 40 % de styrène. L'effluent gazeux contient surtout de l'hydrogène ; il est refroidi à 20°C puis à 0°C, séparé par scrubber de l'éthylbenzène, et ensuite stocké pour servir de combustible.

L'ancien catalyseur, celui de 1942, contenait :

ZnO	50 %
Al_2O_3	40 –
CaO	10 –

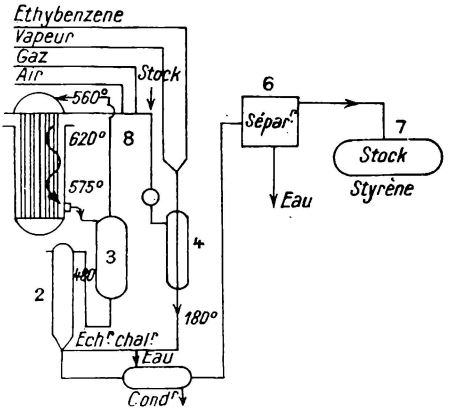


FIG. X-58. — Transformation de l'éthylbenzène en styrène.

(Il se formait 70 m³ de gaz résiduaires pour 100 kg de styrène dont 70 % environ d'hydrogène.) La vie en était de 6 mois. Le rendement était bon, 85 % au début, s'abaissant rapidement à 70 % maximum. On lui substitua ensuite le catalyseur de Hüls dont les composants sont indiqués ci-dessous à côté de ceux de Ludwigshafen :

	Ludwsh. N° 82	Ludwsh. N° 144	Hüls
ZnO	85,6	82	85
Al_2O_3	3,3	8	5
CaO	5,1	5	5
MgO	—	5	—
K_2SO_4	3	3	2
K_2CrO_4	3	3	2

L'avantage principal résidait, pour une vie de 1 à 2 ans, dans une récupération de gaz de 40 m³ seulement par 100 kg de styrène et ainsi composés :

CO_2	9	(en vol.)
CO	0,5	—
H_2	88,6	—
C_2H_4	0,4	—
CH_4	1,5	—

et comme production un liquide contenant :

Benzène	0,4
Toluène	0,8
Éthylbenzène (rendement en styrène 90 %)	58,1
Styrène	40
Goudron	0,7

Le convertisseur (pour 100 t par mois, mais qui a atteint 130) comporte 26 tubes de 220 mm de diamètre, comme indiqué ci-dessus, et de 3 m de long, disposés pour créer une circulation irrégulière du gaz chaud qui passe autour d'eux. Ce sont des tuyaux du commerce, protégés par un tube intérieur en alliage au cuivre-manganèse (3 à 4 mm) soudé à une enveloppe extérieure de même alliage. On a constaté des craquelures (dues sans doute à la chaleur) qui n'auraient pas été admissibles pour un liquide corrosif.

Au début on avait installé des tubes ovales à certaines unités, espérant un meilleur transfert de chaleur, mais on y a renoncé par la suite.

Le volume est de 3 m³. Pour certaines unités de Hüls et de Schkopau, il y avait 92 tubes de 100.

Comme on l'a dit, le gaz chauffait aussi l'extérieur du convertisseur, divisé en deux chambres séparées. Le courant de gaz passait ensuite à l'échangeur pour préchauffer le gaz entrant. La composition des métaux était acier CMT5 (9 % Cr, 18 % Mn) en général, parfois sichromal (Si, Cr, Al). L'alliage était à 97 % Cu, 3 % Mn.

Des essais de laboratoire dans l'acier au Cr avaient paru conduire à un rendement supérieur de 3 à 4 %, mais il ne semble pas que la pratique les ait confirmés.

Quant aux proportions, on les avait au début fixées à 2 de vapeur pour 1 d'éthylbenzène ; mais on est arrivé peu à peu à 1,2 pour 1, et même à 0,8 pour 1 sans faire baisser le rendement de plus de 1 % ; toutefois on sait qu'à 0,8 pour 1, il commence à se déposer du charbon sur le catalyseur.

Il faut aussi ne pas dépasser 600°C, température au delà de laquelle commence le cracking.

Voici, en tonnes, des renseignements de production, relatifs à Hüls :

	3e trim. 1943	4e trim. 1943	1er trim. 1944
Éthylbenzène	5 750	4 894	4 479
Benzène-toluène	211	141	136
Styrène résiduel	80	69	63 (après distillation)
— pur	5 089	4 314	3 954
Rendement	88,5	88,2	88,3

Polymérisation du styrène (fig. 59). — Il faut noter qu'on l'effectuait en émulsion ou en masse. Le styrène polymérisé en émulsion,

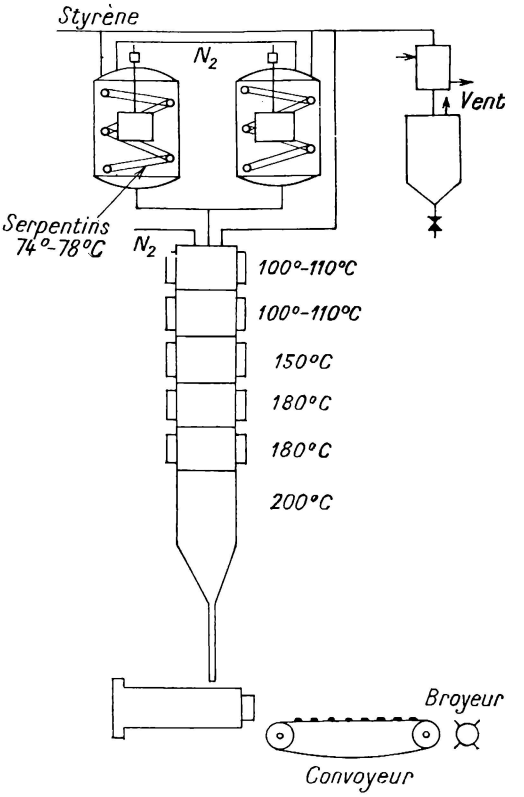


FIG. X-59. — Polymérisation du styrène par tour.

dit E. F., était traité dans une cuve émaillée de 4 000 l chargée de 2/3 d'eau et de 1/3 de monomère, remués par un agitateur à palettes et addi-

tionnés de 0,1 % de persulfate de potassium catalyseur (dosé par rapport au styrène) et de 0,5 % de pyrophosphate acide de sodium comme régulateur, avec 1 % d'émulsifiant (savon Amfo n° 18). Le tout était chauffé à 70°C pendant 2 heures, puis rapidement porté à 95°C et maintenu ainsi 2 heures encore. Il ne restait alors que 1 % de monomère. Ensuite, passage à un tambour sécheur d'où le produit définitif sort à l'état de poudre.

Parfois on coagulait auparavant l'émulsion par de l'acide formique filtré et séché ; la résistance à l'eau était alors supérieure.

La *polymérisation en masse* est pratiquée, tant en Allemagne qu'aux U. S. A., dans un autoclave en aluminium chauffé sans catalyseur, où le monomère est introduit par le couvercle et où le polymère tombe au fond (grâce à la différence de densité) et sort sous forme d'un ruban étroit que l'on refroidit et découpe. La figure 52 donne le flow-sheet de l'appareillage par le procédé dit « par tour ». Les autoclaves sont de 3 000 hl environ et il y en a deux par tour ; l'agitateur tourne à 50-60 tr/mn et il y a une circulation d'eau par serpentin. Les palettes de 800 × 800 sont comme le reste en aluminium, mais avec raidisseurs en Inox. On entretient un courant d'azote pour éviter les engorgements. Le condenseur à eau froide provoque l'aspiration nécessaire.

La tour, de 0,9 m de diamètre et de 6,30 m de hauteur totale est en 6 sections, avec jaquette et serpentins en inox pour l'eau froide (V2A) ; les températures sont indiquées sur le dessin. Le débit est d'environ 50 kg par heure et le temps de séjour de 65 h. C'est en bas que s'écoule la pâte polymérisée.

Polymérisation du Buna. — D'autre part, on trouve dans les *C. I. O. S.* de nombreux renseignements sur la *polymérisation du Buna*, qui est, comme on l'a dit plus haut, un copolymère de butadiène et de styrène. On cite la formule suivante :

Butadiène (en poids)	70
Styrène	30
Nekal (dibutylnaphtalène sulfonate de soude)	3
Hydroxyde de sodium	0,4
Persulfate de potassium	0,4
Dixanthogénate d'isopropyle	0,06 à 0,1
Eau	106

Ce mélange est émulsifié par agitation, chauffé pour que se produise la réaction de polymérisation. Le latex obtenu est coagulé, lavé, filtré, séché.

L'appareillage comporte des pompes, des appareils de mesure, agitateurs, etc., émulsifieurs ensuite, filtres recouverts de caoutchouc, purge à éthylbenzène, le tout en métal VA, car les impuretés sont très nuisibles ; puis envoi dans un réacteur par la base, passage à un deuxième,

toujours par le bas (il y a 8 réacteurs, chacun ayant une sortie de latex et pouvant être by-passé, d'une contenance de 20 700 l). Le débit est de 3 000 à 4 000 l/h, et le séjour de 20 à 30 h.

Pour agiter, il n'y a qu'une palette verticale, avec quatre branches égales et également réparties, tournant à 20-25 tr/mn avec moteur de 8 kW.

Il faut nettoyer l'appareil tous les 6 mois et les canalisations une fois par an.

***

Nous donnons ci-dessous quelques schémas de polymérisations.

Chlorure et acétate de vinyle. — La figure 60 montre la polymérisarion en émulsion, dans des tours verticales, du chlorure de vinyle à Ludwigshafen (*C. I. O. S.*, XXVII, 85).

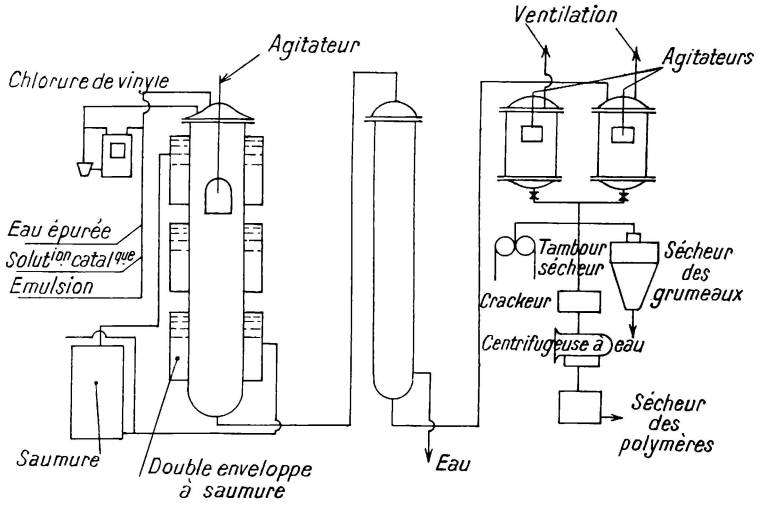


FIG. X-60. — Polymérisation du chlorure de vinyle.

Méthacrylates. — Voir aussi, dans le *B.I.O.S.* 363, la polymérisation des *méthylméthacrylates* et autres monomères en Plexiglass et Plexigomme (le méthylméthacrylate est produit par action de l'acétone sur l'acide cyanhydrique). Opération effectuée dans l'eau à 32°C en 13 cellules de 2,1 × 1,2 avec roues de 5 cm de diamètre, agitation par air comprimé, puis 30 h à 42°C, et enfin 8 h à 100°C. Changement de cellule par pont-roulant.

Oppanol. — Pour l'*Oppanol*, si on veut l'obtenir amorphe et de consistance caoutchouteuse, on polymérise l'éther vinylisobutylique rapide-

ment, avec BF_3 comme catalyseur, à — 40°C (pression atmosphérique). Il est aussi préparé, moins caoutchouteux et plus fibreux, vers — 70°C par un complexe BF_3/éther en présence de propane. (Il semble que ce ne soit pas par suite d'une polymérisation plus ou moins poussée, mais par une véritable différence de structure.) Ce produit était appelé P. V. I.

Koresin. — Terminons par le *Koresin* de Ludwigshafen (*C. I. O. S.* XXII-7), obtenu par action de C_2H_2 sur l'isobutylphénol en présence de naphténate de zinc (le phénol est dialkylé par l'isobutylène qui provient lui-même de l'isobutanol). L'opération se fait en continu, d'abord

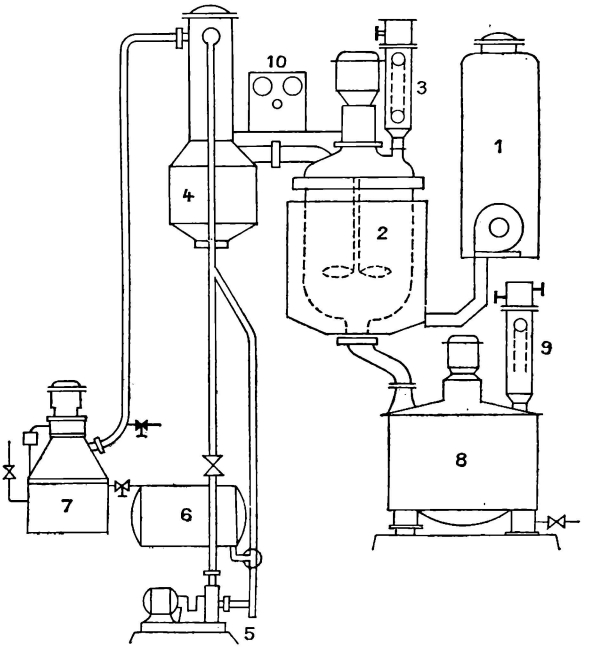


FIG. X-61. — Appareil Kestner pour glyptals.

1, Cuve de préfusion ; 2, Cuve de fabrication ; 3, Condenseurs à reflux ; 4, Laveur à chicanes ; 5, Pompe ; 6, Bâche à eau ; 7, Générateur de vide ; 8, Cuve de distributeur ; 9, Condenseur à reflux ; 10, Tableau.

dans un autoclave doublé de porcelaine, avec agitation, à 50°C sous 50 atm ; on ajoute constamment du chlorure d'alumine anhydre (les constituants mole pour mole), on concentre, on lave, on décante. Puis on distille à la pression atmosphérique pour séparer le phénol qui est recyclé, et sous pression d'azote ensuite (20 atm) avec le naphténate de zinc à 180°C, agitateur à bras multiples à 35 tr/mn. La température monte et oscille de 230 à 240°C ; la réaction dure 8 h.

Polymérisations diverses. — Nous reproduisons aussi un flow-sheet français, de Kestner, pour la fabrication de matières plastiques

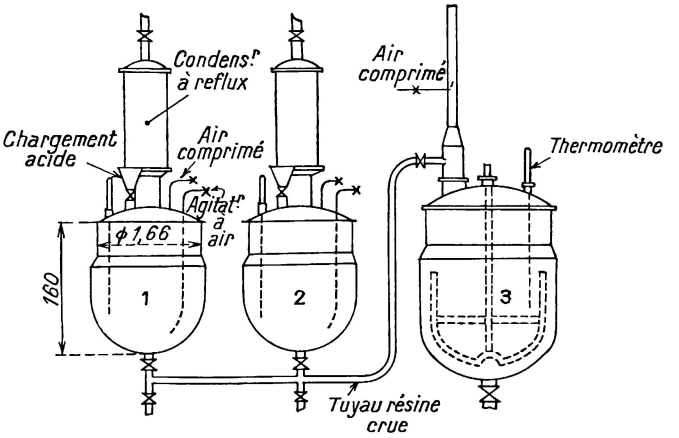


FIG. X-62. — Polymérisation discontinue du Novolaque.
Les matières premières sont introduites dans l'autoclave 1.

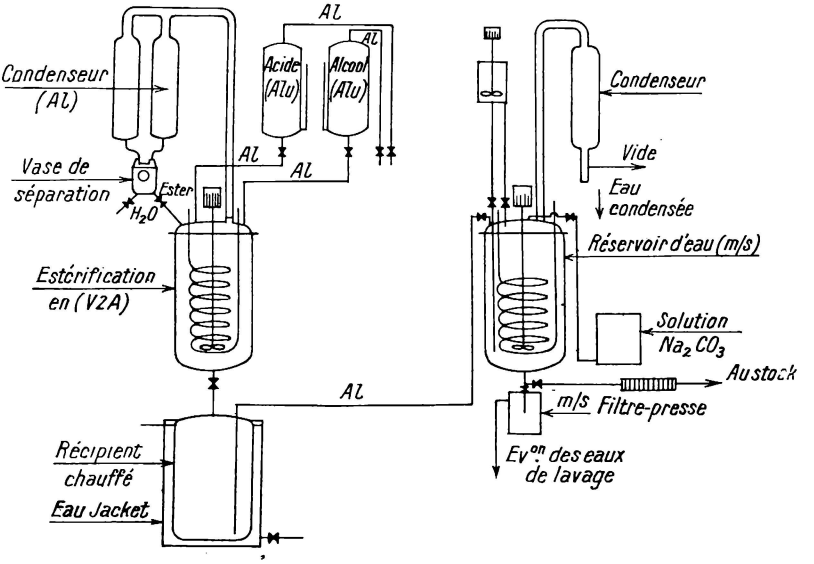


FIG. X-63. — Fabrication du plastifiant.

(glyptals) (fig. 61), un atelier de polymérisation de phénoliques (Novolaques : fig. 62) et une installation d'estérification pour plastifiants (fig. 63) (glycol ou polyéthylèneglycol par acides gras à plus de 18 atomes de carbone).

Halogénation.

Cette opération qui, dans l'industrie ancienne discontinue, était en quelque sorte la première phase de la sulfonation ou de la fusion alcaline, se trouve maintenant souvent pratiquée à part et en grandes quantités aux lieux de production des carbures d'hydrogène ; vendus en l'état, les chlorures par exemple sont traités ensuite dans les usines où s'élaborent les produits définitifs ; ils constituent donc des demi-produits.

A. **Chloruration continue.** — Voici (fig. 64), un flow-sheet de

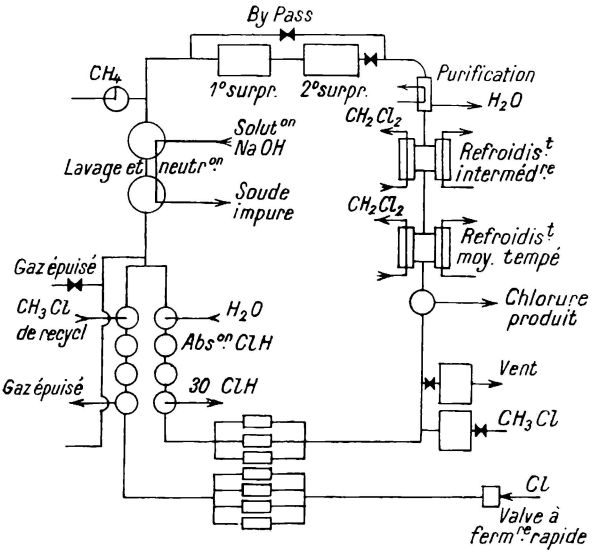


Fig. X-64. — Chloruration continue du méthane.

chloruration continue du méthane, avec recyclage d'un CH_3Cl résiduaire provenant d'un autre atelier. Le dessin est suffisamment détaillé pour se passer d'explication, la réaction étant d'ailleurs bien connue.

Voici, également, la fabrication en continu du *chlorure de cyanogène* à Leverkusen (fig. 65), fonctionnant à contre-courant et qui, pour les mêmes raisons que ci-dessus, n'a pas besoin d'explications complémentaires.

D'autre part, le *B. I. O. S.* 766 donne la description (fig. 66 et 67) d'un appareil à *chlorure d'éthyle* (source de produits pharmaceutiques et lui-même employé à cet usage) par action de H_2SO_4 et ClH sur l'alcool éthylique dans un tube en tantale en longueurs de 3 m, diamètre 1 cm,

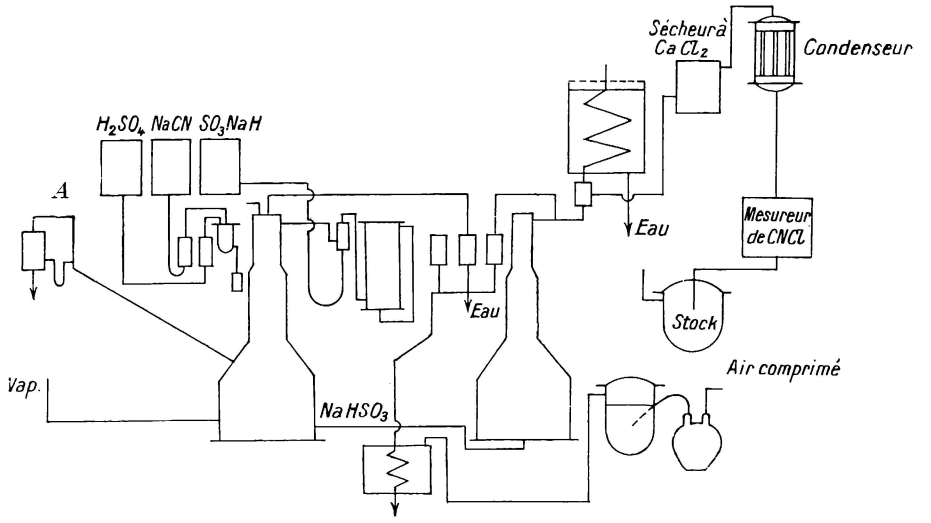


FIG. X-65. — Fabrication chlorure de cyanogène à Leverkusen. Le chlore entre en *A*.

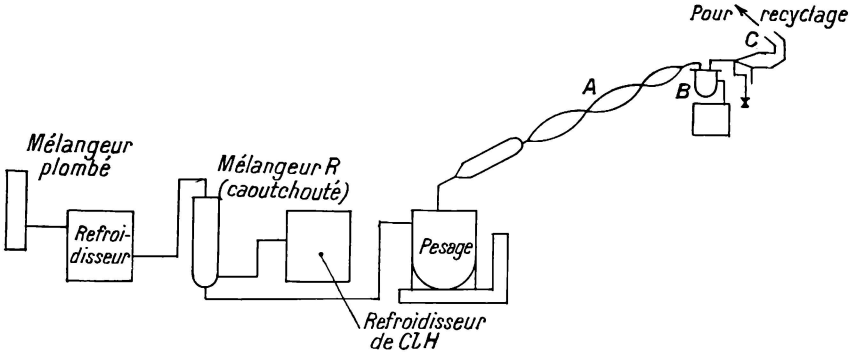


FIG. X-66. — Chlorure d'éthyle. L'alcool et l'acide sont chargés dans le mélangeur plombé. La plus grande partie du chlorure sort au robinet qui précède *C*. (Fabrication discontinue.)

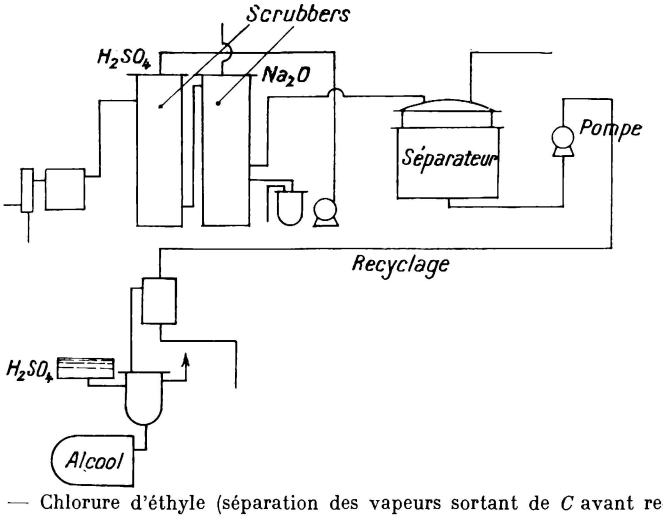


FIG. X-67. — Chlorure d'éthyle (séparation des vapeurs sortant de *C* avant recyclage).

épaisseur 1 mm, dans une enveloppe avec vapeur à 20 atm (au point de vue construction, il y eut à compenser la différence de dilatation de l'acier et du tantale). La réaction s'achève dans un autoclave de 150 l avec refoulement de vapeur à l'extrémité, suivi d'un second tube semblable au premier, mais d'une seule section, pour vaporiser le chlorure et ClH et autres sous-produits entraînés. Il y a ensuite un séparateur avec une pompe pour H_2SO_4 et pour l'alcool, et deux scrubbers en porcelaine. Le mélangeur *R* est en métal caoutchouté, l'autre en métal plombé. L'autoclave *B* est doublé de quartz.

Il s'agit bien, on le voit, d'un dispositif industriel, mais qui par certains points rappelle étonnamment le matériel de laboratoire.

B. **Chloruration par jets.** — On sait d'autre part que la réaction n'est pas simple. Une étude américaine sur la question (Mac Bee, *I. E. C.*, avril 1949), dans la *chloruration par jets*, avec effets thermique et photochimique, constate que le premier de ces effets produit des actions néfastes de pyrolyse, d'où polymérisation de l'éthane, évitée par le second. Les rendements en chlorure et dichloréthane sont accrus et il reste peu de ClH. On forme aussi un peu de chlorure de vinyle.

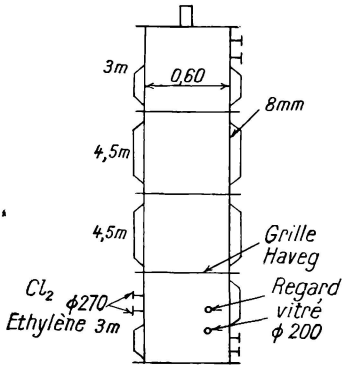


FIG. X-68. — Tour de chloruration de l'éthylène.

La réaction dépend d'ailleurs beaucoup de la température.

Le *B. I. O. S.* 1058 et le 1059/22-30 contiennent aussi des détails sur d'autres *chlorurations de l'éthylène* dans une tour à anneaux de Raschig en porcelaine de 50 × 70 (fig. 68) en quatre sections. Le chlore et l'éthylène pénètrent à la base par des tuyaux de 270 mm et il y a des regards en verre. Au-dessus de la grille en Haveg se trouvent les anneaux de Raschig sur 0,5 m ; le couvercle est en acier recouvert d'une résine phénol-formaldéhyde. Il y a une soupape de sûreté indispensable et au-dessus, en 400 mm de diamètre, un séparateur de gaz vertical. La tour a, dans chaque section, de doubles enveloppes permettant de régler la température.

C. **Emplois du fluor.** — Enfin, rapprochons de ces indications la production du *perfluorochlorobenzène* et du *chlorofluoréthylbenzène* réalisés aux U. S. A. ; le flow-sheet (fig. 69) représente cette fabrication. Du Pont de Nemours fait aussi, par pyrolyse, du monochlorodifluorométhane à 650°C dans un tube en charbon, en argent ou en platine, chauffé électriquement ; on recueille dans l'acétone, puis dans l'azote liquide, et on

condense sous vide. Une partie du flow-sheet fait l'objet de la figure 69.

D'une façon générale, les Américains se sont attachés à étudier, puis à appliquer les emplois du *fluor*, et tout d'abord les fluorures de carbone, obtenus par réaction de F gazeux sur les hydrocarbures en vapeur, avec

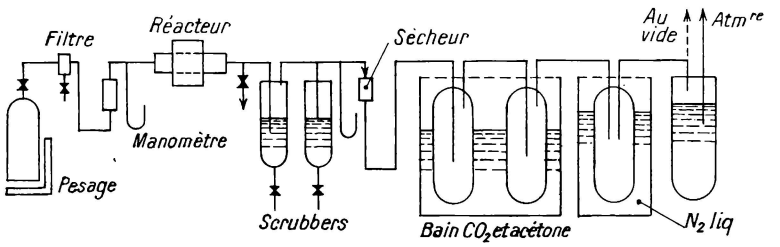


FIG. X-69. — Dérivés du fluor.
Il y a deux récipients pesés : un pour F comprimé, l'autre pour le carbure.
Un seul est représenté.

un catalyseur, en général AgF_2. A la sortie de la chambre de catalyse, passage dans un serpentin condenseur à eau.

C'est ainsi qu'ils ont produit :

à partir de C_6H_6	le C_6F_{12}	(à 266°C	rendement 58 %)
— de l'hexane normal	le C_6F_{14}	(à 135°C	— 62 %)
— de l'anthracène	le $C_{14}F_{10}$	(à 300°C	— 43 %)

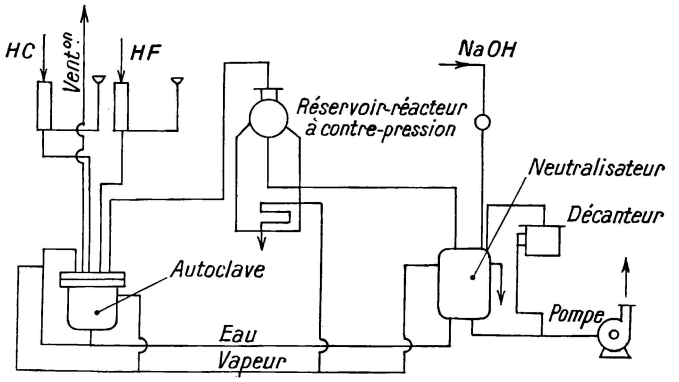


FIG. X-70. — Autre flow-sheet de fluoration. La chloruration préalable n'est pas représentée.

D'autre part, par des procédés moins violents, à température moindre, en présence des fluorures de cobalt ou de manganèse (CoF_3 et MnF_3) comme catalyseurs, et avec mélange diluant de tétrachlorure de carbone ou de fréon, on a obtenu des hydrocarbures perfluorés, tels que le perfluoro-*n*-heptane. A partir du xylène, le perfluoro-di-méthyl-cyclohexane.

Ces réactions sont exothermiques.

D'autre part, un troisième principe a été appliqué : l'action de HF *sur*

les chlorures d'hydrocarbures. Par exemple, le xylène chloré (di-trichloro-méthyl-benzène) donne :

$C_8H_4F_6$	à 100°C	rendement 36 % sur catalyseurs tels que SbF_3 et $SbCl_5$
$C_8H_3ClF_6$	à 100°C	rendement 36 % mêmes catalyseurs
$C_8H_2Cl_2F_6$	à 100°C	rendement 48 % mêmes catalyseurs
$C_8H_2Cl_2F_6$	à 150°C	rendement 44 et 47 % mêmes catalyseurs

Les catalyseurs résultent de réactions telles que :

$$2CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2CoF_3$$
$$-CH_2- + 4CoF_3 \longrightarrow -CF_2- + 2HF + 4CoF_2.$$

Hooker, de l'Electro Chemical C°, dans un article de l'*I. E. C.*, indique qu'il opère, dans un autoclave avec double enveloppe et agitateur, par fournées de HCX et de catalyseur $SbCl_3$. L'agitateur est tantôt en forme d'hélice à trois pales, tantôt en forme de roue de ventilateur centrifuge. D'autres opérations utilisent un réacteur doublé de plomb, avec agitateur excentré, condenseur, réservoir antibélier, puis réservoir sécheur, filtre-presse et collecteur de catalyseur, le tout combiné avec une installation préalable de chloruration du type usuel.

Voici le flow-sheet (fig. 70) et le détail du réacteur (fig. 71).

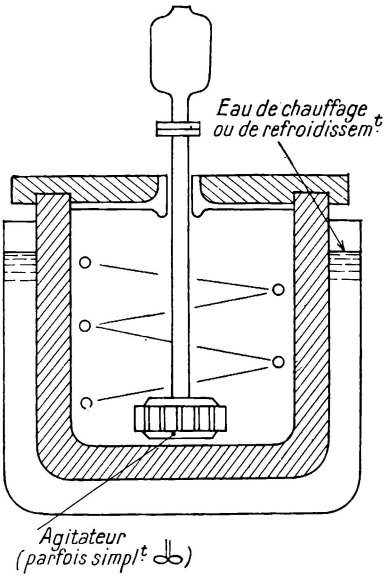


FIG. X-71. — Réacteur à fluoration.

Réactions diverses.

Les Américains, pendant la guerre, ont cherché à produire, comme antidétonants, des hydrocarbures très ramifiés tels que le *triptane* (2,2,3-triméthylbutane) et le triptène (2,2,3-triméthyl-1 butène). Ils y sont parvenus par hydrogénation du triméthyléthylène. Déjà signalées par divers auteurs anciens, ces réactions ont fait l'objet de brevets. Miller et Al. (*I. E. C.*, juin 1948) conseillent de méthyler le 2-méthylbutène pur par un mélange de 2-méthylbutène, 1 et 2 avec amylène, chlorure de méthyle et chaux (proportions 100-80-90 en molécules) dans un autoclave à agitateur, en chauffant à 235°C pour amorcer et en calmant ensuite (pour éviter que la réaction s'emballe) par

addition de chlorure de méthyle. Par abaissement de la pression et distillation, on obtient un mélange de divers corps alkylés.

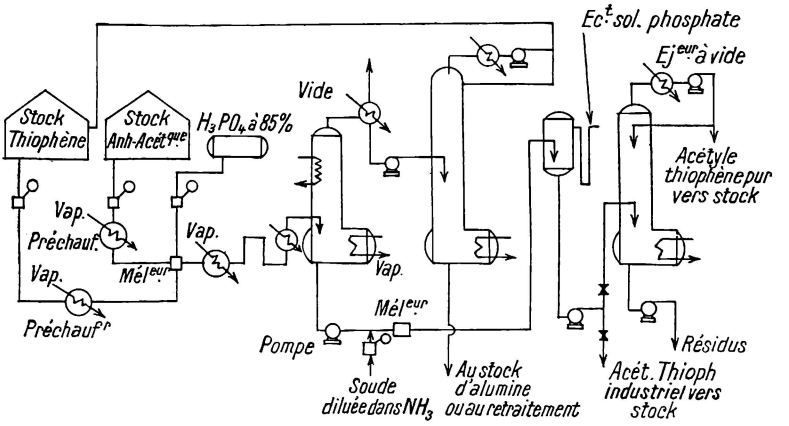


FIG. X-72. — Fabrication de l'acétyl-thiophène.

La difficulté est de faire prédominer celui que l'on désire ; la pureté des composants et le choix de ceux-ci sont très importants si l'on veut obtenir la presque totalité en un composé déterminé.

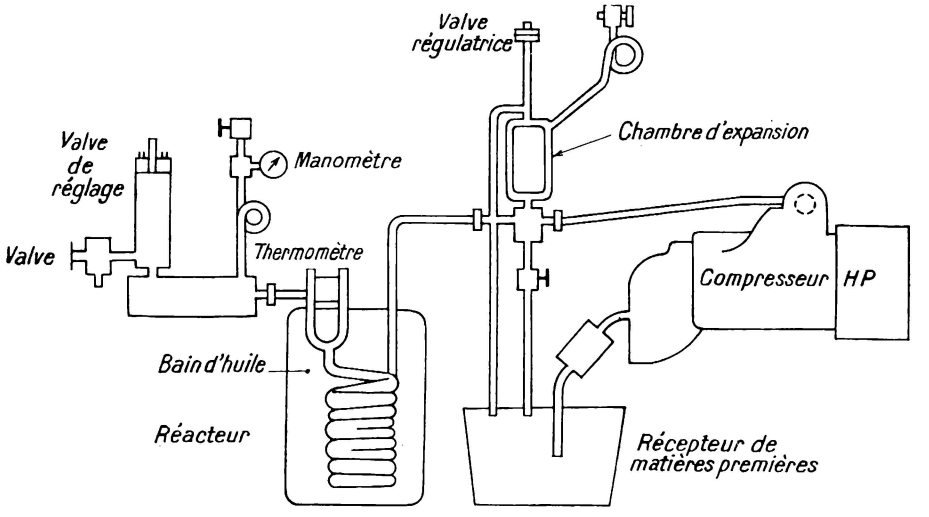


FIG. X-73. — Fabrication éthylène-urée par $CO_2 + C_2H_8N_2$.

Le chlorure d'hexène méthylé (proportion 1-1) donne 24,5 % d'hexène récupérable et 64 % de triptène, avec 11,5 % d'octène et de nonènes ramifiées, d'où, par redistillation de ce mélange, le triptène pur et, par hydrogénation, le triptane.

L'*acétylthiophène* (Kellett dans l'*I. E. C.* mars 1948) (voir fig. 72), a été obtenu à la Socony par action de l'anhydride acétique sur le thiophène (lui-même obtenu à partir du *n*-butane et du soufre) (1) en chauffant à 160°C pendant 5 minutes avec acide phosphorique catalyseur (1,33 % du poids total des composants). La réaction est en principe totale et suivie d'une distillation sous vide (pression absolue 20 mm) dans un ballon de 150 l avec une colonne doublée de verre. Pureté : 99 %.

Nous mentionnerons encore la fabrication de l'*éthylène-urée* en continu décrite par Burnett (*I. E. C.*, mars 1948) (fig. 73).

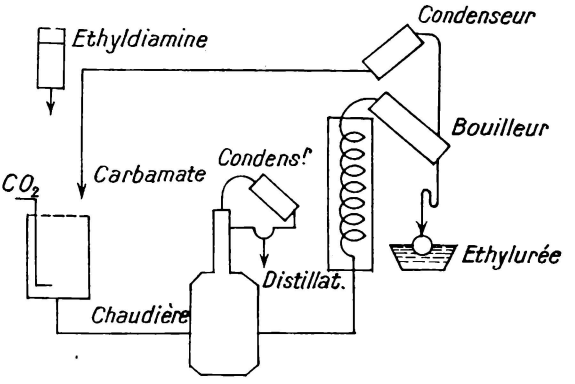


FIG. X-74. — Autre fabrication de l'éthylène-urée.

Divers procédés ont été proposés : on a, par exemple, breveté l'action glycol sur urée dont le rendement serait de 50 %. Le flow-sheet se rapporte à l'emploi de la réaction :

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} + CO_2 \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2NHCOOH \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2NH \\ | \\ CH_2NH \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O.$$

On part du carbamate d'éthylène diamine chauffé sous pression (20 à 45 kg/cm², 200 à 230°C) avec un excès d'éthylène diamine. Le CO_2 s'absorbe dans l'amine, puis une pompe à haute pression envoie le tout dans un réacteur en acier inoxydable ou en aluminium (fig. 74).

Citons une fabrication mettant en jeu un assez grand nombre d'opérations, puisqu'elle comporte sept étapes, et sur laquelle les U. S. A. ont donné des renseignements détaillés avec le flow-sheet de la figure 75 (Winthrop de Chemical C° dans l'*I. E. C.*, avril 1949). C'est celle de la *chloroquine*, le meilleur antidote connu du paludisme.

(1) La vapeur de soufre dans un tube réacteur à 600°C minimum est fixée partiellement par le butane dont le reste est recyclé.

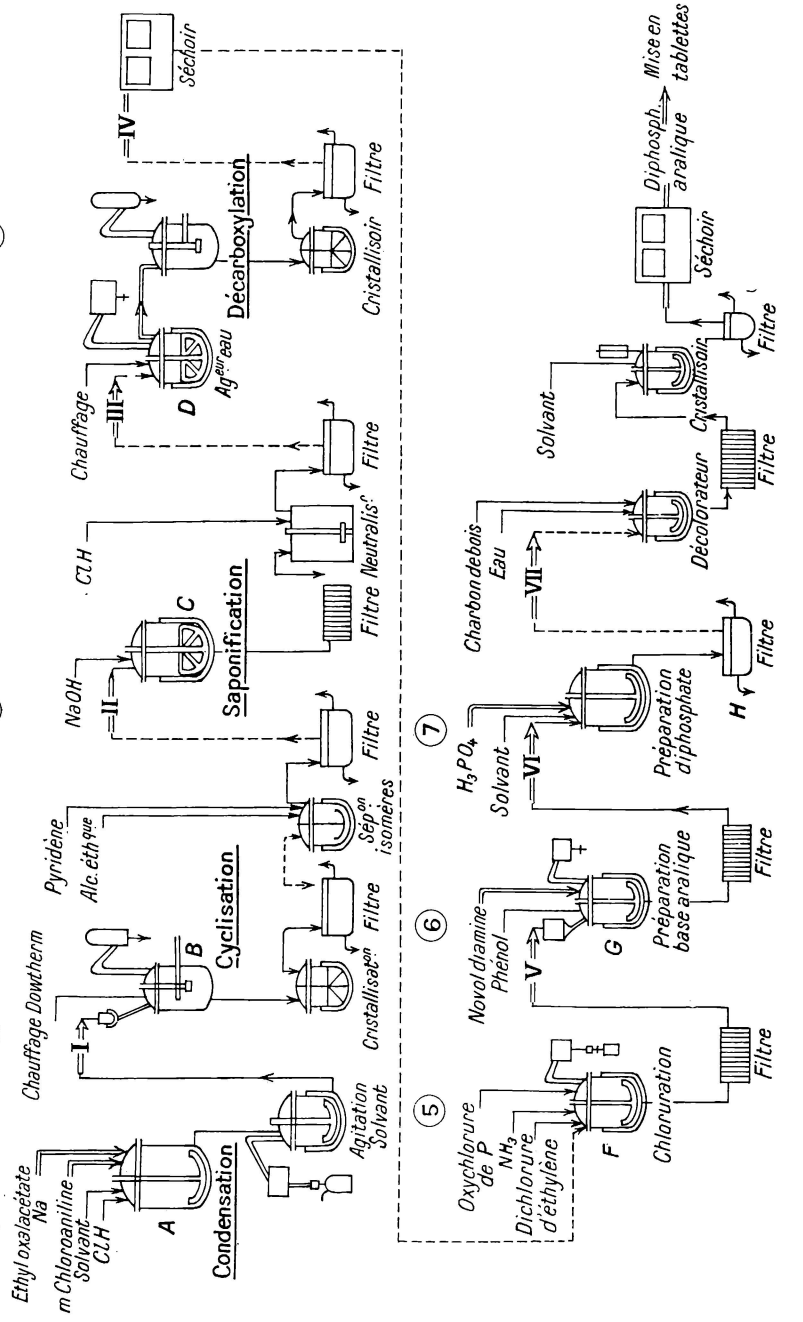
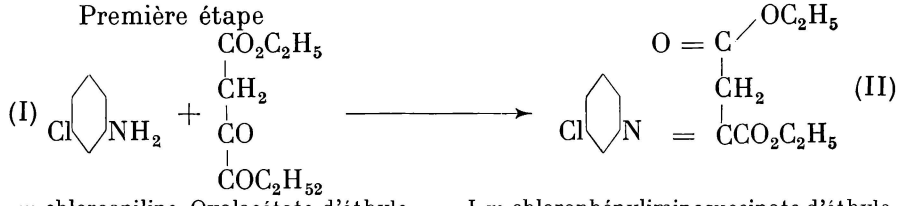


FIG. X-75. — Fabrication de la chloroquine aux U. S. A.

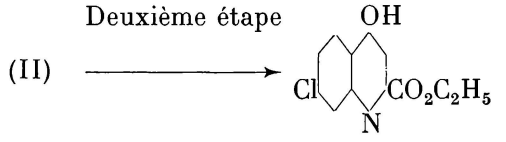
Voici le schéma des réactions (fig. 75) :

Première étape



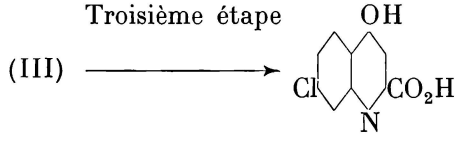
(I) *m*-chloroaniline + Oxalacétate d'éthyle → (II) I *m*-chlorophénylliminosuccinate d'éthyle.

Deuxième étape



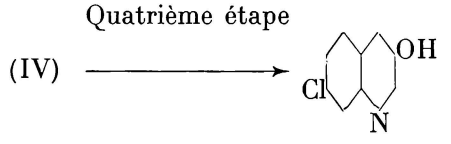
(II) → Éthyl-7-chloro 4-hydroxyquinoléine-2-carboxylate. (III)

Troisième étape



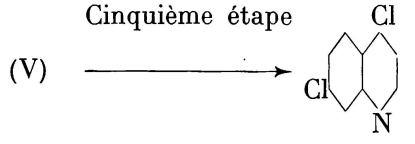
(III) → acide 7-chloro 4-hydroxyquinoléine-2-carboxylique. (IV)

Quatrième étape



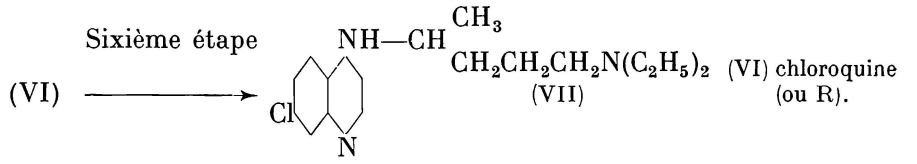
(IV) → 7 chloro-4-hydroxyquinoléine. (V)

Cinquième étape



(V) → (VI) dichloroquinoléine.

Sixième étape



(VI) → $CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (VII) (VI) chloroquine (ou R).

Septième étape

(VII) → $R(H_3PO_4)_2$ diphosphate de chloroquine.

La première étape s'effectue par l'action d'un mélange d'acide acétique en solution et d'oxalacétate d'éthyl sodium avec la *m*-chloraniline (proportions en moles 1 à 1,6) à chaud, avec agitation pendant 16 à 20 h, neutralisation ensuite par NaOH et extraction de l'éther, enfin distillation (après enlèvement de la chloraniline par ClH dilué).

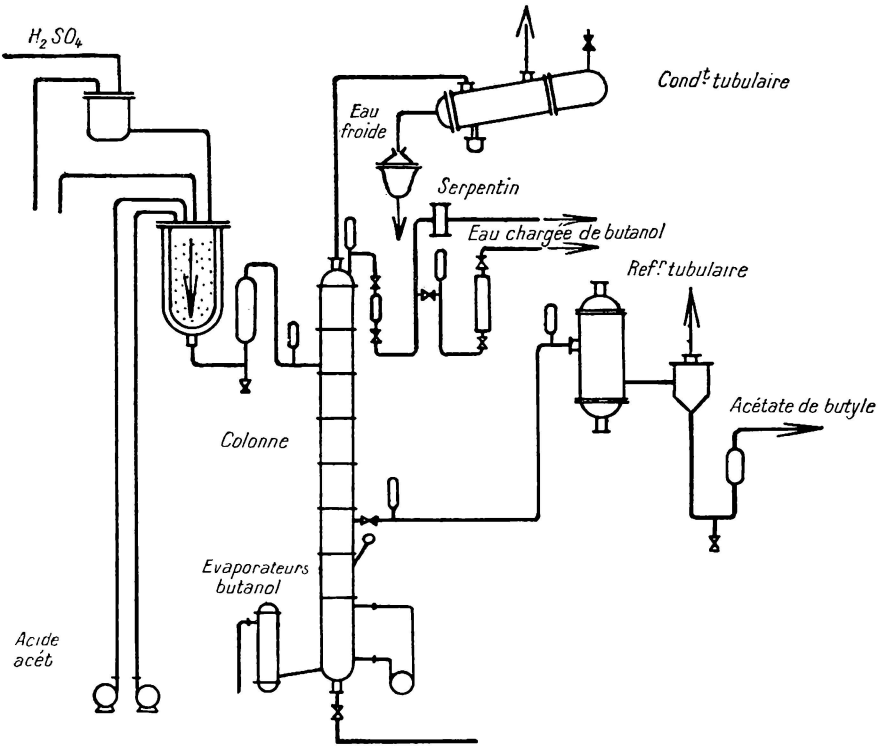


FIG. X-76. — Acétate de butyle.

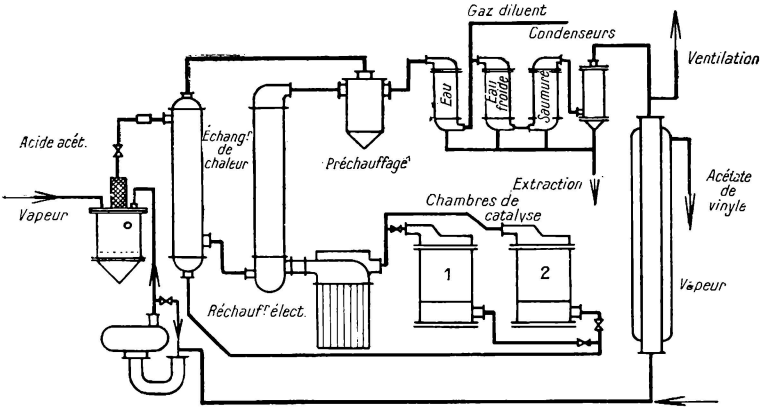


FIG. X-77. — Acétate de vinyle.

$CH_3—COOH + C_2H_2 \rightarrow CH_3—COO—CH = CH_2$.

Le succinate ainsi formé se cyclise ; il y a un mélange de deux isomères (suivant que Cl est en 5 ou 9) dont le second seul est utilisable. De 250°C, on le refroidit et lave à l'éther de pétrole, puis on le dissout dans 4 parties de pyridine et on ajoute 4 parties d'alcool éthylique. Nouveau refroidissement, cristallisation et filtration.

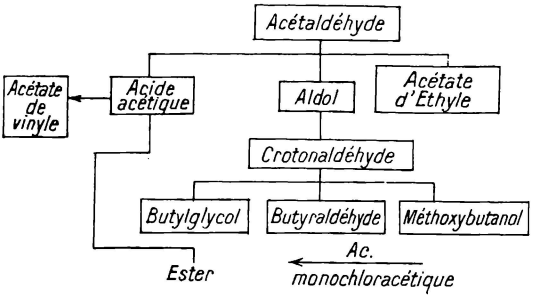


FIG. X-78. — Flow-sheet des produits vinyliques.

Nous terminerons par : 1° le *plomb tétraéthyle* (*C. I. O. S.* XXII-15; I. G. F. à Frose). Dispersion de l'alliage PbNa dans le liquide, 8 h en autoclave, action de présence du bismuth (fabrication discontinue peu caractéristique) ;

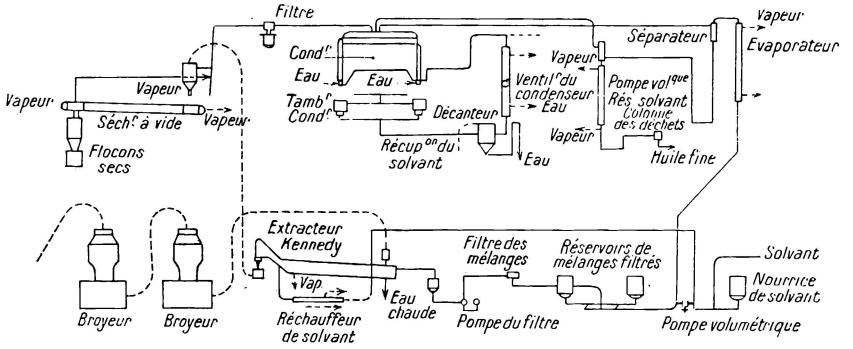


FIG. X-79. — Appareils Kennedy.

2° par les *éthyl* et *benzylcellulose* à Elberfeld (*C. I. O. S.* XXII-16) (fabrications discontinues aussi) par traitement à chaud d'une cellulose dans un autoclave. On donne, pour la première, les proportions de 220 kg de chlorure d'éthyle, 628 kg de soude caustique et 45 de laine de cellulose de Wolfen, chauffée à 35-40°C sous 2 à 3 atm dans un autoclave nickelé, avec agitation par jet de vapeur, puis séjour de 12 h sous 20 à 22 atm à 90°C. L'autoclave est vidé, on lave, on filtre, on acidule par

ClH et on sèche. Pour la deuxième, avec chlorure de benzyle, même pression, mais chauffage un peu plus énergique et matériel construit en V2S.

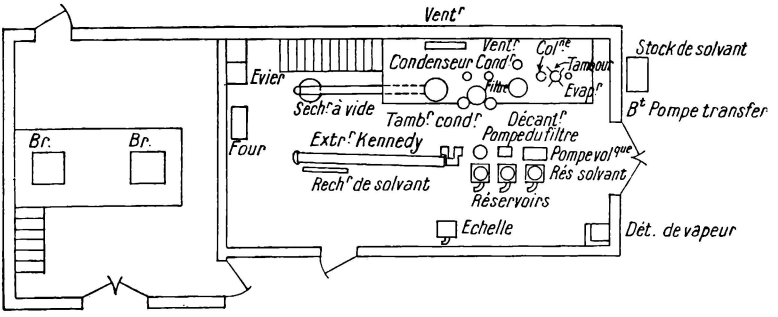


FIG. X-80. — Appareils Kennedy.

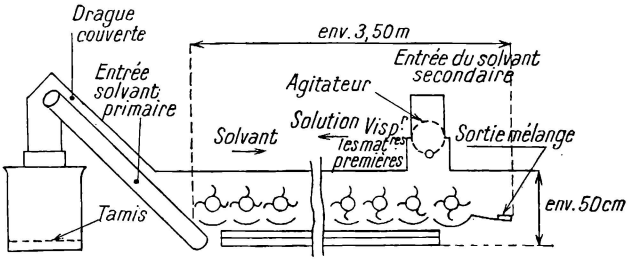


FIG. X-81. — Appareil Kennedy.

L'appareil comporte 14 propulseurs, diamètre 20 cm environ. L'agitateur est à 4 pales en Inox.

La perforation du tamis est constituée par des trous de 2 mm environ.

3° Les *acétates de butyle et de vinyle* : flow-sheets extraits du *C. I. O. S.* XXVII, 11 (fig. 76, 77 et 78).

Usines-pilotes.

Certaines maisons américaines, constructrices de matériel ont créé, pour l'essai de celui-ci, des usines-pilotes complètes susceptibles d'opérations variées, telle la Kennedy dont les figures 79, 80 et 81 représentent la réalisation.

CHAPITRE XI

CONSTRUCTION DES USINES CHIMIQUES

La construction d'une usine chimique est rarement le fait d'un seul ; il est donc logique et même indispensable que l'ingénieur chimiste collabore à cette œuvre. Il y a lieu de distinguer plusieurs étapes dans une telle création :

A. Choix de l'emplacement géographique.
B. Choix de la situation.
C. Travaux préparatoires.
D. Construction des bâtiments.
E. Remarques particulières.

A. — CHOIX DE L'EMPLACEMENT GÉOGRAPHIQUE

Les facteurs commerciaux et administratifs sont prépondérants à cette étape, mais il est nécessaire aussi de tenir compte de la technique.

A ce dernier point de vue, on peut envisager la classification suivante :

1° Matières premières lourdes et de faible valeur, autrement dit pondéreuses. Produits également.

2° Matières premières pondéreuses. Produits plus légers et de valeur.

3° Matières premières légères, soit qu'il en faille peu, soit qu'elles aient une grande valeur par rapport à leur poids. Produits pondéreux.

4° Matières premières et produits légers et de grande valeur.

Rappelons pour les chimistes, peu au courant de cette particularité, que les transports par eau (maritimes ou fluviaux) sont, dans une large mesure, d'un prix indépendant des distances alors que, par terre, camions ou chemins de fer pratiquent des tarifs presque rigoureusement proportionnels à l'éloignement. Cela tient au fait que le bateau est une sorte de magasin flottant dont le déplacement ne coûte pas cher eu égard à son amortissement journalier. Pour le camion ou le train, la dépense de combustible domine et elle est forcément kilométrique.

Examinons maintenant le premier cas de la classification. Il est rare de pouvoir desservir la clientèle par eau, les quantités de produits à livrer étant trop peu importantes, sauf si l'usine n'a qu'un ou deux clients, transformateurs à leur tour. La règle générale sera donc de situer l'usine au centre de consommation (à côté du client s'il n'y en a qu'un) ; de cette façon, il n'y a plus qu'à assurer au mieux le transport des matières premières. Si elles viennent d'outre-mer, la règle doit s'interpréter du port le plus proche, quelle que soit sa distance au lieu d'origine.

Autrefois, le charbon anglais revenait au même prix à Rouen, Bordeaux et même Marseille ; il en était de même pour les minerais d'Afrique du Nord, d'Espagne ou de Sicile.

Un autre point important est le coût élevé des transbordements ; c'est pourquoi, pour la région parisienne, Rouen est préférable à Paris même.

Toutefois, il suffit d'un écart assez faible entre le poids des matières premières et celui des produits pour influer sur le calcul. D'après la loi de Lavoisier ces poids devraient être chimiquement égaux ; mais, en pratique, il faut tenir compte des poids additionnels de l'eau ou de l'oxygène que l'on n'a pas à compter comme matières premières à transporter. Tel est le cas des usines d'engrais et de certaines unités métallurgiques.

Si nous passons au deuxième cas, il faut évidemment se placer au plus près de la matière première. Ce sera le port (parce que les frets sont malgré tout peu importants) ou la mine. Par exemple, le benzol et le phénol de la houille seront à produire dans les bassins charbonniers.

Une exception toutefois : la métallurgie du fer, pour des raisons analogues, se place près du minerai et non près du charbon, c'est là qu'elle installe ses fours à coke ; dans ce cas, le benzol n'est en fait qu'un sous-produit.

Autre exception : les produits gazeux même légers, même de valeur, sont assez difficiles à transporter à cause du poids des récipients (voir chap. VII) ; le gaz d'éclairage, par exemple, se fera là où il est demandé, sauf si l'on peut construire un pipe-line, ce qui est rare.

Le ciment se fabrique là où il y a du calcaire ; mais, comme on en trouve en beaucoup d'endroits, le prix du combustible intervient, et par suite celui du transport (aux colonies, les cimenteries sont à proximité des ports maritimes).

C'est pour une raison analogue que la métallurgie du plomb (et souvent aussi du zinc) s'est établie près des côtes, le minerai venant d'outre-mer. On pourrait songer à la placer à la mine ; mais il s'agit souvent de petites mines, vite épuisées, qu'il faut changer fréquemment, situées dans des régions sans charbon. Une solution intermédiaire consiste à faire des mattes au voisinage des mines, et à achever le métal dans les ports des pays métropolitains.

Notre troisième cas paraît un paradoxe eu égard à la loi de Lavoisier ; mais nous rappellerons ce qui vient d'être dit pour l'eau et l'oxygène. On s'installera donc au plus près du client. Ce devrait, semble-t-il, être la règle pour les oxydes de l'azote de synthèse puisqu'on trouve partout les deux matières premières. Mais il faut entendre ce mot dans un sens plus large ; le charbon ou l'électricité, bien que non incorporés dans le produit, coûtent cher à transporter, d'où le placement à Notodden des premières usines de nitrate synthétique et dans la Ruhr des usines du procédé Haber.

De même voit-on les usines travaillant par électrolyse ou par fours électriques se rapprocher des chutes d'eau. Bien qu'on ait nationalisé l'électricité et songé à un prix national du kilowatt-heure, les considérations économiques ont eu raison de telles idéologies. Les usines de ce genre restent près des barrages et il leur est consenti des tarifs spécialement faibles pour le courant : sur ce point, la règle est sûrement la même en France, qu'en Amérique ou en Russie.

Reste le quatrième cas, le plus fréquent en chimie organique, industrie pétrolière, etc. L'emplacement peut paraître indifférent. Mais le gain, si petit soit-il, est toujours bon à prendre et on raisonnera à peu près comme dans les cas précédents. L'industrie pétrolière se placera au bord de la mer — c'est toujours un transbordement évité — ou près des puits de pétrole brut.

Enfin les industries exportatrices rechercheront également leurs emplacements près des ports.

B. — CHOIX DE LA SITUATION

Pour une usine que l'on doit construire dans un port, il est de toute première importance de choisir un emplacement en relation directe et facile avec les navires. Ce n'est pas toujours commode : certains ports ont été mal organisés ou sont défavorisés par la nature, en Afrique du Nord par exemple (*mare importuosum*, disait déjà Salluste). Une voie ferrée est un pis-aller, car il faut une double opération pour passer du bateau au wagon et du wagon au stock ; il faut s'efforcer au contraire de situer l'usine à côté de l'appontement.

Il faut aussi évacuer les produits soit à l'exportation, problème inverse du précédent, soit vers les clients de l'intérieur ; pour ce dernier cas, et malgré le développement des transports automobiles, la voie ferrée reste un des facteurs les plus importants.

Si l'on dépend d'une carrière ou d'une mine, une liaison par téléphérique (ou analogue) avec le chemin de fer est parfois une solution élégante. Les métallurgistes lorrains font cependant l'inverse, le téléphérique allant de la mine au haut fourneau, et cela n'est pas sans donner

à la région un caractère particulier. L'approvisionnement en combustible par fer et la proximité des canaux, point de transit des chalands et d'approvisionnement en eau, justifient cette tradition.

C. — TRAVAUX PRÉPARATOIRES

Dans la plupart des cas déjà envisagés, les terrains sont peu accidentés ; il faut parfois pourtant les aplanir, à moins que... dans l'industrie, l'esprit doit toujours être en éveil et la gravité est une force gratuite qu'il ne faut pas négliger à l'occasion.

Il y a d'abord le cas, malheureusement assez rare, où la matière première est en haut et le client (c'est-à-dire la voie ferrée, le canal ou la route) en bas ; quelques fabriques de ciment et usines métallurgiques jouissent de cet heureux privilège.

Il y a aussi le cas où le terrain est, pour ainsi dire, en gradins : il peut y avoir avantage à monter du premier coup les matières premières au plus haut et à ne plus constituer que des transports par gravité.

N'insistons pas sur cette question, mais venons-en à celles, très importantes, des eaux résiduaires et des fondations.

Eaux résiduaires.

Il est bien rare, dans les usines chimiques, qu'elles soient tout à fait anodines, même si les Administrations publiques le prescrivent, car il y a les accidents de marche, les nettoyages, les réparations.

Le tracé et la construction du réseau d'égouts sont donc de toute première importance :

Les canaux d'évacuation doivent être :

a) faciles à surveiller ;

b) réparables ;

c) bien construits ;

d) ils doivent aussi s'éloigner le plus vite possible des points sensibles.

Par ce terme, nous entendons les fondations qui supportent des éléments précieux, c'est-à-dire les grands bâtiments et les massifs de machines coûteuses et délicates. Il faut donc tracer les égouts de façon à gagner le plus directement possible les cours, routes ou terrains vagues gratuits ou peu coûteux à entretenir.

Il faut aussi diluer le plus vite possible les eaux, pouvant être par moment agressives, dans la masse des eaux anodines, eaux de réfrigération, de trop-plein, ou de pluie (si celles-ci sont assez abondantes).

On devra soigner tout particulièrement les égouts à eaux agressives, en employant des matériaux adéquats, ce qui n'est pas toujours facile ; il ne suffit pas en effet de bien choisir ceux-ci, il faut encore les rejoin-

toyer : or les matières à ce destinées ne se prêtent pas à tous les emplois. Par exemple un radier peut facilement être asphalté, ou peut en constituer les joints au soufre fondu ; mais aucun de ces deux matériaux ne convient pour des parois verticales. De même, des tuyaux de grès sont souvent indiqués ; mais la difficulté est de les raccorder.

On devra parfois se résigner aux revêtements de plomb, mais ceux-ci peuvent se casser à la longue en cas de variations sensibles de température.

C'est de là que découlent les deux desiderata relatifs à la facilité de surveillance et de réparation ; un caniveau couvert y satisfait mieux qu'un tuyau de petit diamètre. Quant aux égouts visitables, c'est parfait, mais très coûteux.

Fondations.

Le coût des machines perfectionnées actuelles est tel qu'un désordre des fondations y serait ruineux. Inutile de parler du calcul de résistance de ces constructions, qui doit se pratiquer comme dans toute industrie ; mais il faut en outre protéger :

a) la surface supérieure ;

b) les surfaces latérales que des eaux résiduaires pourraient atteindre.

On emploiera pour cela des revêtements appropriés et on évitera que des liquides puissent stagner au contact de ces éléments ; la surface supérieure sera prévue avec une pente judicieuse, ne nuisant pas toutefois aux facilités de revêtement ; on recueillera, pour les écarter, les eaux qui pourraient y ruisseler.

Voir *Industrie chimique*, p. 195, juillet 1950, citant les Anglais : « On a employé du polythène en feuilles minces comme protection contre la corrosion pour recouvrir les murs de fondation en béton des fabriques chimiques. »

Ce sont là des dépenses qui paient, non pas évidemment au début, mais au bout de 10 à 12 ans. Que de bacs, de tours il a fallu refaire parce que penchés, tordus, dénivelés, ce qui aurait été évité en immobilisant 5 ou 10 % de plus pour les bien construire.

Voies de communication.

Le plan de l'usine dépend essentiellement du planing des matières : dans certaines industries (usines de transformations métallurgiques) où les machines-outils ne sont pas d'un poids très élevé, on peut songer à les déplacer chaque fois que démarre une chaîne importante de fabrication.

Tel n'est pas le cas en général dans l'industrie chimique : le planning sera dressé une fois pour toutes et le plan de l'usine en résultera, en par-

ticulier la disposition des voies ferrées intérieures et des convoyeuses ou chapelets de transporteurs qui en tiennent lieu. On peut citer des usines qui, au bout de 25 ou 30 ans, alors que leur matériel est assez démodé, se défendent encore très bien parce que leur planning a été particulièrement bien étudié.

D. — CONSTRUCTION DES BATIMENTS

L'industrie chimique, sous ce rapport, a toujours suivi le progrès avec quelque retard. Il y a 50 ans, elle hésitait encore devant la construction métallique ; Moritz a passé à ce point de vue pour un novateur. Il avait eu cependant des précurseurs dans nos grosses firmes françaises.

Mais combien il y avait encore — et il en reste — de bâtiments en bois, mal conçus et mal bâtis.

Le béton armé, après quelques essais de précurseurs vers 1910, a fait son apparition en grand vers 1916.

Étaient-ce vraiment là des hardiesses?

Le bois est poreux, il s'imprègne, tandis que le fer se lave et se repeint. Le béton armé se protège par des revêtements. En tous cas, l'expérience a sanctionné ces vues de l'esprit.

Le résultat a été une révolution dans les usines chimiques, devenues plus claires et plus propres, parfois plus nettes et mieux tenues que dans des industries moins dangereuses.

Comment nettoyer efficacement un plancher en bois qui, par le seul jeu du matériau et son vieillissement, se dénivelle et se disjoint? Une aire en béton se gratte sans difficulté ; on peut la laver si l'on ne risque pas, ce faisant, de dissoudre des matières solides précieuses. Quelle différence entre un escalier en bois de 20 ans d'âge, si l'on y circule beaucoup, et un autre en béton utilisé dans les mêmes conditions.

On peut donc conclure que l'industrie chimique doit construire « comme tout le monde » sauf à bien étudier les points dangereux qui lui sont particuliers, évacuations d'eaux résiduaires et fondations.

Pour le reste, on pourra toujours réparer — sans trop de frais — les dégâts inhérents à la nature des opérations effectuées.

E. — REMARQUES PARTICULIÈRES

Le terme « Industries chimiques » par sa généralité est un peu vague et les diverses branches obéissent à des nécessités différentes.

Nous nous bornerons aux principaux cas :

1° **Béton armé.** — Suivant les spécialités, ce matériau est exposé à des détériorations variables.

a) **Acides chimiques.** — La plupart, attaquant les sels de chaux, corrodent le ciment. Cette corrosion a pour effet soit de transformer le béton armé en poussière inconsistante, soit de provoquer un foisonnement qui fait boursoufler la surface et soulever les objets qui reposent sur elles. Ce foisonnement étant forcément irrégulier entraîne des dénivellations inadmissibles en mécanique.

De plus le matériau est presque toujours, lors de sa construction, le siège de fissures de retrait, d'autant plus importantes que le dosage est plus élevé (ce qui est le cas des chapes et enduits). Par ces fissures, les éléments agressifs pénètrent dans le corps de place et peuvent, s'ils atteignent les armatures, ruiner l'ouvrage en entier.

b) **Sels et bases.** — Le ciment effectue aussi des échanges avec ces corps ; on sait que peu de ciments (1) peuvent tenir à l'eau de mer et aux eaux séléniteuses, par exemple. Il convient donc de prendre des précautions, comme pour les acides, et de choisir les ciments en conséquence. Ces difficultés se présentent tout particulièrement pour les réservoirs, dont les enduits d'étanchéité ne résistent en général pas du tout aux agents chimiques ; il importe donc d'étudier des revêtements spéciaux, protecteurs ou retardateurs.

On connaît la solution pour les réservoirs d'essence ; elle consiste à les soumettre à une pression d'eau extérieure, s'opposant au mouvement centrifuge du liquide le plus précieux.

c) **Électrolyse.** — Les usines d'électrolyse et toutes celles qui font un grand usage du courant continu exposent les armatures à être le siège de courants vagabonds qui peuvent entraîner des conséquences plus ou moins graves, comme cela se produit pour les tuyaux métalliques enterrés. Partout où le courant quitte le métal pour gagner une issue à travers un diélectrique comme le sol ou un électrolyte comme les eaux souterraines, il y a attaque, d'où le remède : assurer la continuité électrique des armatures (chose plus facile à dire qu'à faire) et les mettre à la terre, ou même ramener par un câble ce point de sortie au pôle correspondant de la génératrice.

d) **Capillarité.** — En dehors de tout débordement, les poussières qui se déposent sur les parois des réservoirs attirent les liquides, à l'encontre même de la gravité, et peuvent conduire ceux-ci en des points où l'on n'a pas prévu leur présence. Par exemple, une armature métallique n'est pas sûrement hors de la zone d'attaque parce qu'elle est à quelques centimètres au-dessus de la surface libre.

Il convient de tenir la main à la propreté et, par suite, de construire comme nous l'avons dit.

(1) Ciments sursulfatés.

2° **Construction métallique.** — Ce que nous venons de dire pour la capillarité et l'électrolyse s'applique aussi aux métaux attaquables comme le fer.

a) **Action conjugée des buées et de la capillarité.** — On a remarqué que, dans les charpentes assemblées par rivetage et plus encore par boulonnage, les buées qui se condensent sur les surfaces froides (et les surfaces métalliques le sont toujours au moins relativement) parviennent à pénétrer entre les diverses épaisseurs qui se recouvrent ; la corrosion s'effectue alors entre ces épaisseurs et c'est d'autant plus grave que l'entretien (par peinture) en est impossible.

Aussi conseille-t-on de donner la préférence aux assemblages par soudure électrique continue (à l'exclusion de la soudure par points).

b) **État vésiculaire.** — Les buées sont souvent chargées de gouttelettes de liquide à l'état dit « vésiculaire » ; elles en sont d'autant plus dangereuses. Il convient donc d'éviter à tout prix la formation de ces vésicules.

c) **Action de la chaleur.** — Certains métaux ductiles et d'une élasticité très faible, comme le plomb, se déforment d'une façon permanente par la chaleur (on observe aussi ce phénomène sur les toitures en zinc). Les plissements provoqués par la dilatation vont en s'accentuant et peuvent amener la cassure. Une feuille de plomb suspendue s'allonge petit à petit.

Mais, en dehors de cet effet, il faut tenir compte de la transformation des métaux par la chaleur. Il est connu qu'une surface de plomb non ventilée sur une de ses faces s'use rapidement. Le même effet se produit, quoique beaucoup plus lentement, sur l'acier. Dans un échangeur d'usine de contact, des tôles ont été trouvées hors d'usage au bout d'une dizaine d'années ; après examen, il a été reconnu qu'il n'y avait pas eu attaque, mais modification physique du métal, devenu « feuilleté ». Il s'agit très certainement d'un changement de cristallisation dû à la température (500 à 600°C de chaque côté).

3° **Maçonneries diverses.** — Il suffira de rappeler les déformations des grandes cheminées d'usine qui à la longue, par le foisonnement des mortiers, penchent du côté le moins attaqué (en général celui opposé aux vents de pluie). Il est d'ailleurs fort difficile de trouver un remède à cet inconvénient, que nous ne rappelons ici que pour mémoire.

CHAPITRE XII

APPAREILS DE MESURE

Les nécessités financières de l'industrie, dont il a été parlé, conduisent à l'établissement d'une comptabilité industrielle qui a pour base la mesure des quantités de matières premières employées et de produits finis obtenus. De même que Lavoisier est considéré comme l'inventeur de la chimie parce qu'il a introduit la balance dans ses recherches, de même toute comptabilité industrielle repose sur des calculs de poids ou, à la rigueur, de volumes si le poids spécifique est suffisamment constant. D'où une première série d'appareils de mesure.

Le contrôle de la bonne marche d'une réaction exige, d'autre part, la mesure de certaines grandeurs physiques, ce qui imposera une deuxième série d'appareils.

Nous en ajouterons une troisième, celle des analyseurs automatiques.

A. — CONTROLE INDUSTRIEL

Il semble inutile d'insister sur les balances et bascules, instruments connus. Disons seulement qu'on nomme ponts-bascules les engins destinés à peser des wagons ou des voitures ; bascules ceux qui pèsent des wagonnets Decauville, des brouettes, des sacs, des fûts, des touries ou des tubes de gaz comprimés ; et balances ceux qui pèsent des charges de 5 à 20 kg.

L'organe essentiel est la romaine. Le poids coulisse sur un fléau gradué ; la bascule est décimale quand le contre-poids à bout de course équilibre une charge dix fois supérieure (centésimale si ce rapport est 1/100).

On sait que les balances et bascules comportent des couteaux, relativement fragiles. Dans les industries à poussières ou à émanations corrosives, ceux-ci sont soumis à bien des influences pernicieuses, et doivent être essuyés et huilés fréquemment. Tout doit d'ailleurs être

nettoyé souvent, y compris les poids. Les règlements français exigent que les instruments de pesage soient présentés une fois par an à la vérification du Service des Poids et Mesures. Les appareils fixes sont vérifiés sur place, moyennant paiement d'une vacation. La sensibilité requise est de 2 à 3 $^{o}/_{oo}$.

Certains constructeurs, Trayvou par exemple, vendent des bascules, aménagées pour peser des sacs ou des bonbonnes, dans lesquelles le plateau est suspendu par le haut et muni d'un cadre ; d'autres sont réduites à un collier où le sac s'attache par une courroie : on peut le remplir ainsi suspendu, en s'arrêtant dès que le fléau bascule. On les nomme souvent pesons.

Dans la grande industrie, on est tenté d'employer des bascules automatiques, souvent totalisatrices ; elles rendent de très grands services avec des produits réguliers. Ainsi, dans les cimenteries, tous les sacs sont remplis suspendus à une bascule dont le déclenchement arrête l'arrivée de la matière, donc qui règle et pèse à la fois.

En général le transport est pneumatique, le sac est rempli sens dessus-dessous, une valve de papier laisse échapper l'air. Quand le fléau bascule, il entraîne des leviers qui ferment l'arrivée, le sac est retourné et la matière referme la valve et l'empêche de se rouvrir ; il ne reste plus qu'à coudre, ou pincer l'orifice du sac lui-même (voir fig. 8, chap. IV). Les phosphates finement moulus, les sels en menus cristaux, les liquides peuvent être ensachés de même. Avery, firme d'origine anglaise, Union Spécial, en Amérique, sont spécialisés dans ce genre d'appareils.

Mais, si la matière ne coule pas régulièrement, le pesage devient peu précis ; l'auteur a dû renoncer à ce dispositif pour des pyrites qui n'étaient pas livrées suffisamment bien calibrées.

On pèse aussi des wagonnets sur voie monorail (le problème de la tare moyenne est assez difficile à résoudre) ou sur des courroies transporteuses, appareils appelés parfois poidomètres.

Une vérification simple de tous les appareils ci-dessus consiste à s'assurer qu'à vide le fléau est bien horizontal. On doit l'exécuter au moins une fois par jour.

Pour les liquides (et même pour des solides bien pulvérulents), on se contente souvent, pour les opérations intérieures (au point de vue transactions commerciales, selon la loi, la pesée seule est admise, et sur des appareils contrôlés et poinçonnés), du jaugeage (valable aussi pour les liquides vendus à l'hectolitre, comme l'alcool).

Nous avons fait allusion aux distributeurs par basculement, qui sont des jaugeurs automatiques et que l'on peut rendre totalisateurs en les munissant d'un compteur. Dans beaucoup d'usines d'engrais, phosphate et acide sont mesurés ainsi. Certains compteurs de liquides ne sont autres que des augets sur une roue tournante (par le poids du liquide même) ; chaque fois qu'un auget est plein, la roue tourne d'un cran et, en un cer-

tain point, l'auget bascule ; on compte facilement le nombre de crans qui a été parcouru.

S'il n'y a que deux augets aux deux extrémités d'un fléau, avec des dispositifs pour dériver toujours le jet alimenteur sur l'auget vide, on a un autre type de compteur.

On fait aussi des compteurs à piston : la pression du liquide arrivant repousse le piston qui, par son autre face n° 2, chasse le liquide jaugé précédemment ; dès que le piston est à bout de course, il inverse l'organe d'alimentation, le liquide agit sur la face n° 2, tandis que c'est la face n° 1 qui chasse le liquide précédent, et ainsi de suite. Le comptage d'un gaz peut être effectué suivant ce principe.

A remarquer que, dans le cas des gaz, toute pesée est pratiquement impossible et qu'il faut toujours opérer volumétriquement.

On peut employer aussi, méthode courante dans les usines de NH_3, des venturi, orifices dont le débit est fonction d'une pression bien définie, celle-ci mesurée (voir plus loin) et enregistrée par un appareil adéquat ; on trouvera le cube passé pendant un temps fixe, par heure ou par jour, en planimétrant une surface et multipliant par le coefficient adéquat (à condition que le débit soit proportionnel à la pression).

Pour la comptabilité intérieure, on se contente parfois de jauger les liquides, dans le récipient même qui les contient, avec une tige graduée en centimètres que l'on plonge jusqu'au fond. A cause des ménisques, on ne peut guère apprécier qu'au demi-centimètre près et la précision est tout au plus de 99 % dans les réservoirs moyens, parfois même 90 % dans les très grands (cuvettes de chambres de plomb par exemple).

B. — MESURE DES GRANDEURS PHYSIQUES

a) Températures.

Nous n'insisterons pas sur les thermomètres : disons seulement qu'il en est d'enregistreurs. Un tube capillaire, renfermant de la vapeur de mercure à pression variable, y agit sur un manomètre enregistreur.

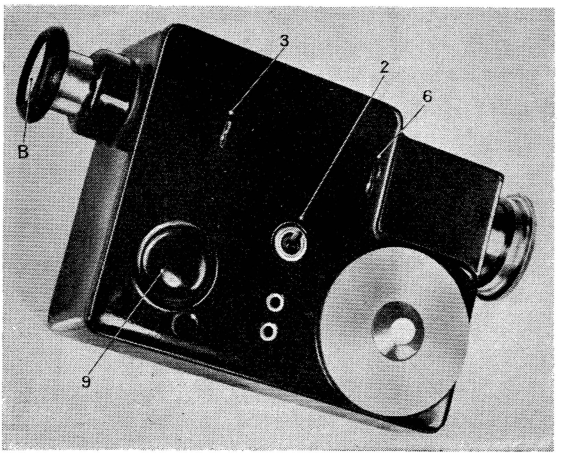
C'est seulement pour des températures très basses ou très élevées que cette mesure devient difficile. On s'est longtemps contenté d'alliages plus ou moins fusibles (ou de mélanges, comme les montres de Segal, que l'on introduisait dans les fours) ; la température était prise d'après le moins fusible resté intact (ou le plus fusible déformé). De nos jours, on utilise les pyromètres électriques ou optiques.

Les premiers (qui peuvent servir pour les basses températures) sont basés sur la mesure d'un courant thermo-électrique, c'est-à-dire produit par l'action de la chaleur sur l'une des jonctions d'un circuit composé de deux fils de métaux différents. Le Chatelier, avec le platine, le rhodium et l'iridium, a mesuré depuis — 250°C jusqu'à + 1 600°C ; mais, dans la

pratique, on n'utilise guère que le couple fer-nickel (constantan) qui ne dépasse guère 1 400°C. On mesure le courant résultant par un millivoltmètre intercalé dans le circuit ; l'appareil est gradué en températures par comparaison avec un étalon.

On protège le couple précieux par une canne en acier, nichrome, silice ou porcelaine dure. Ce sont néanmoins des appareils fragiles. Les praticiens leur préfèrent les pyromètres optiques, qui permettent d'ailleurs de mesurer jusqu'à 2 000°C.

Le principe en est qu'une lumière émise par le rayonnement d'un foyer peut faire disparaître, pour l'œil, une autre lumière émise par une source interposée bien déterminée lorsqu'il y a égalité de température. Matignon avait choisi des verres colorés et gradués par comparaison avec un étalon.



(*Cliché Chauvin et Arnoux.*)

FIG. XII-1. — Pyromètre optique, dit Pyroptique.

De nos jours, on utilise des cellules comportant une lampe électrique alimentée par un courant variable sur lequel on agit jusqu'à ce que le filament disparaisse dans le rayonnement de la source dont on cherche la température. Voici d'ailleurs l'explication donnée par les constructeurs Chauvin et Arnoux. La Cie des compteurs en construit un analogue.

« Le Pyroptique (fig. 1) se présente sous forme d'une caméra formant bloc très résistant, à l'intérieur de laquelle sont logés tous les organes de mesure : appareil indicateur, pile, lampes, rhéostat, système optique, etc...

Le courant est en principe fourni par une pile de poche de modèle courant logée dans l'appareil. Seuls sont extérieurs les boutons de commande et les extrémités de la lunette de visée.

« *Mode d'emploi.* — Tenir l'appareil de la main gauche. De la main droite, tirer les tubes objectif et oculaire en dévissant légèrement.

« S'assurer que le levier (2) est dans sa position arrière sur visée ; s'il était sur lecture on apercevrait le cadran, mais non le four ; et que l'ergot (7) est dans sa position basse.

« Mettre l'interrupteur (6) sur marche. La lampe d'éclairage du cadran intérieur s'allume. Cet éclairage est visible dans le voyant.

« Mettre l'oculaire au point sur le filament de la lampe étalon intérieure (le trou de l'oculaire est très petit).

« Braquer le pyroptique sur la pièce à mesurer. On aperçoit alors dans la lunette l'image des pièces qui sont dans le four, sur laquelle vient se superposer l'image du filament de la lampe étalon.

« Mettre au point en tournant l'objectif (*B*). A ce moment le sommet du filament apparaît en noir sur fond clair (fig. 2 *a*). Baisser le levier (3). On interpose ainsi entre l'œil et la pièce à contrôler un filtre rouge qui diminue le rayonnement et rend les images monochromatiques.

« Tourner la manette moletée du rhéostat (9) dans le sens des aiguilles d'une montre jusqu'à ce que le sommet du filament disparaisse. On a l'impression que le filament est coupé. En tournant la manette moletée du rhéostat, on a fait varier l'intensité du courant et obtenu ainsi l'égalité des brillances.

« Si l'on a trop tourné le rhéostat, le sommet du filament réapparaît en clair sur fond sombre (fig. 2 *c*). Il faut alors revenir en arrière jusqu'à ce que le sommet du filament disparaisse à nouveau.

« Il ne reste plus alors qu'à lire la température.

« Pour cela : relever le levier (3) pour supprimer le filtre rouge.

« Amener le levier (2) à sa position avant. On aperçoit à ce moment dans la lunette deux chiffres correspondant à deux échelles de températures différentes. D'après les manœuvres que nous avons indiquées ci-dessus, c'est le chiffre de gauche, dépendant d'une échelle graduée de 700° à 1 300°C, qui indique la température cherchée. Après chaque visée, ramener l'interrupteur (6) sur *A* (arrêt) pour couper le courant.

« **Températures très élevées.** — Si, malgré la manœuvre à fond du rhéostat, le sommet du filament est resté noir, c'est que la température à mesurer dépasse 1 300°C. En ce cas, il y a lieu au moment de la visée d'intercaler dans la lunette un écran neutre absorbant, ce que l'on fait très simplement en relevant l'ergot (7). Pour le reste, rien n'est changé dans le mode d'opération. Seulement c'est sur l'échelle de droite, graduée de 1 300 à 2 200°C, qu'il faut lire la température.

« **Températures relativement basses.** — Quand la température s'établit aux environs de 700°C, il peut être difficile de faire une mesure rigoureuse avec le filtre rouge. En ce cas il suffit d'opérer la visée sans filtre en relevant le levier (3).

« Notre lunette à disparition de filament se présente sous la forme d'un bloc contenant tous les organes nécessaires à la mesure.

« La lunette est normalement munie d'un objectif à courte distance focale avec lequel elle est pratiquement au point pour toutes les distances

usuelles. Toutefois, pour certaines applications, il est utile d'observer la source avec un grossissement plus fort (mesure de la température d'un jet de coulée, examen des différents points d'une chambre de combustion). Dans ce but, chaque appareil est accompagné d'un second objectif de grande longueur focale, monté sur un tube qui se visse à la place du porte-lentille normal.

« L'image de la source fournie par ce télé-objectif ne coïncide, à fond de course, avec le filament que pour des distances supérieures à 5 m. Quand on désire l'employer pour des distances moindres, il convient d'effectuer une mise au point spéciale.

« Enfin, la lunette est normalement munie d'un écran absorbant neutre *P* commandé par un levier *H* ; l'interposition de cet écran, en affaiblissant le flux lumineux à son entrée dans l'appareil, permet la mesure des températures élevées qui constituent la seconde échelle. »

Remarque. — De tous les types de thermomètres, c'est encore le genre thermoélectrique qui convient le mieux au problème des mesures à distance et des postes centralisés. Le potentiomètre, avec ou sans pont de Wheatstone, s'y substitue au millivoltmètre.

b) **Pressions.**

Nous n'insisterons pas sur les manomètres à air libre, simples tubes en U que l'on raccorde, par un tuyau de caoutchouc et un coude, au récipient ou à la canalisation objets de la mesure. L'eau teintée, ou l'alcool teinté, ou le mercure, s'y placent avec une dénivellation, mesure directe de la pression (ou dépression) dans le premier cas, indirecte dans les deux autres (à cause du poids spécifique du liquide). La sensibilité est d'autant plus grande que le fluide de remplissage est plus léger.

Le manomètre Bourdon, décrit dans tous les traités de physique élémentaire, en principe tube fermé et enroulé en spirale qui se déforme différemment suivant la pression intérieure, reste le père de tous les manomètres industriels ; un fléau avec une plume et un cylindre, tournant par un mouvement d'horlogerie, le rendent enregistreur. Il faut étalonner avec un manomètre à mercure de précision (lecture par lunette).

On peut citer aussi ceux à tore, à membrane, à tube en U que divers constructeurs préconisent, mais sur lesquels les avis des utilisateurs sont encore partagés.

Parmi les adaptations auxquelles le manomètre a donné lieu, il faut en signaler deux principales :

Pour les hautes pressions, supérieures à une trentaine de kilogrammes, on a créé le manomètre à ressort.

Les manomètres différentiels sont ceux où la pression à évaluer agit, sur un fluide incompressible secondaire, par un piston, accouplé avec un second piston, plus grand en diamètre que le premier, formant une

presse hydraulique renversée, ce qui amplifie le déplacement. On peut aussi employer des récipients de large section reliés par un tube avec deux liquides de densité différente non miscibles.

Enfin on peut amplifier le déplacement du simple manomètre à air libre en inclinant beaucoup la branche de l'U où se fait la lecture ; avec un angle de 10° sur l'horizontale, le déplacement est à peu près décuplé.

c) Débits et vitesses.

Le tube de Pitot, décrit dans tous les cours de physique, mesure les vitesses par une simple mesure de différence de pression ; mais il faut un mouvement assez régulier (dit de Poiseuille en mécanique des fluides) (fig. 2).

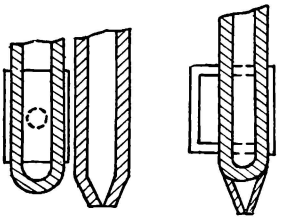


FIG. XII-2. — Tube de Pitot (2 coupes à 90°).

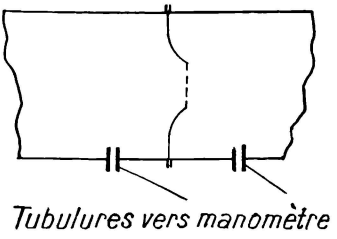


FIG. XII-3. — Venturi.

L'anémomètre permet de mesurer la vitesse moyenne d'un fluide tourbillonnaire jusqu'à 20 ou 30 m. s. C'est un moulinet extrêmement léger, monté sur billes, analogue au rotor de ventilateur (chapitre VII, fig. 2), solidaire d'un compteur de tours qu'on embraye avec le doigt lorsque l'appareil est en régime (au début, son inertie l'empêche de tourner à la vitesse exacte du courant). Dans certains d'entre eux, le chronomètre et le compteur sont mis en marche et arrêtés par un même déclic (Richard).

On appelle aussi anémomètres des appareils à fil chaud, très usités par l'aéronautique : le courant d'air agit sur un fil, chauffé par un courant électrique, dont la température se fixe par l'égalité de la chaleur apportée par l'électricité et de celle enlevée par la conduction thermique. La loi de cette égalité est complexe ; mais, en mesurant le courant, on mesure la vitesse, si l'on a étalonné par comparaison (Sadir Carpentier). Le compteur à gaz Thomas était analogue.

Le Venturi, dont nous avons déjà parlé, se place dans un circuit (voir fig. 3) ; il se crée une différence de pression telle que le débit de cet ajutage soit lié, par une relation simple, à cette différence de pression. On mesure celle-ci, suivant les méthodes qui viennent d'être exposées.

Après le débit-mètre à ajutage sont venus les débit-mètres à flotteur ou rotamètres, qui peuvent être rendus enregistreurs, et les débit-mètres

thermiques, encore peu répandus, où l'on mesure l'échauffement produit par un courant de chauffage constant.

Pour le cas de débits à l'air libre, et à condition d'avoir réalisé une charge constante, on peut utiliser le système des orifices multiples percés dans la cloison séparant deux compartiments l'un où coule un robinet, l'autre d'où part au fond le tuyau d'écoulement et dans lequel chacun des orifices superposés apporte un débit partiel calculable suivant la hauteur de la surface libre, c'est-à-dire suivant le plus élevé des orifices qui débitent (au lieu du calcul, il est souvent plus simple de graduer par rapport à un appareil de mesure étalon). On peut aussi observer la portée du jet parabolique d'un ajutage à une hauteur fixe et établir une table de jauge.

d) Densités.

A ce genre de grandeur s'applique toute la gamme des aréomètres, les uns pour les liquides plus légers que l'eau (alcool, éther, etc.) les autres pour les plus lourds (acides divers, etc.). La graduation Baumé, en usage en France, est arbitraire ; il existe des tables donnant les teneurs en liquide pur pour la plupart des corps (alcool, acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, acétique, ammoniaque, etc.). Toutefois, par elle-même, la lecture ne signifie rien ; il faut la compléter par la température, si celle-ci diffère de 15°C. Il existe des formules de correction (par exemple, pour H_2SO_4 : Baumé à 15°C = Baumé lu, augmenté de 1°Bé par 20°C au-dessus de 15°C.

e) Divers.

On mesure aussi les valeurs d'opacité et, par l'adjonction de cellules photoélectriques, on parvient à des dosages par opacimétrie.

Le procédé de l'électrode de verre a permis de créer des appareils de mesure simples et portatifs pour *p*H et *r*H, tel que le *p*H-mètre de Heito.

C. — ANALYSEURS MÉCANIQUES

a) Appareil d'Orsat.

Tous les chimistes connaissent cet appareil comportant un tube gradué d'assez grand volume qui, rempli d'eau au début et mis en communication d'une part avec un flacon mobile en contenant aussi et d'autre part avec le milieu gazeux à analyser, peut se remplir de gaz par une manœuvre appropriée du flacon mobile dans lequel l'excès d'eau s'écoule. En usant de la graduation et en faisant coïncider les deux surfaces libres, on a un volume X (par exemple 100 cm³) à la pression atmosphérique, qu'on isole du milieu origine par un robinet n° 1. On ouvre le robinet n° 2 et on chasse, par une manœuvre du flacon, le gaz dans un autre flacon-

laboratoire rempli de liqueur de soude pour capter SO_2 ou CO_2. Après plusieurs allées et venues pour brasser, on mesure le volume restant ; la différence donne le gaz soustrait (pour 100 cm^3 et en lisant le pourcentage en centimètres cubes). Avec un deuxième flacon-laboratoire (au chlorure cuivreux ammoniacal par exemple) et au moyen d'un robinet n° 3, on dosera par exemple l'oxygène. On pourrait adjoindre un troisième flacon-laboratoire, etc. Il est recommandé d'utiliser le robinet de purge n° 4 pour vider deux ou trois fois avant dosage de façon à chasser les traces de gaz ancien qui pourraient être restées dans l'appareil.

b) Doseur automatique.

L'Orsat a été rendu automatique, par des mouvements d'horlogerie, pour analyser les fumées des grandes centrales thermiques (Siemens).

c) Divers.

On réalise maintenant de plus en plus des appareils reposant sur le principe de l'anémomètre à fil chaud décrit précédemment. La convection due au courant gazeux est fonction de la composition de celui-ci et, si la vitesse est maintenue constante, le courant mesuré par le galvanomètre dépend du pourcentage de SO_2 ou de CO_2 dans le gaz, d'où, par un étalonnage approprié, un moyen de lecture ou d'enregistrement direct.

Ces appareils, par diverses adaptations, ont été étendus (de CO_2 et SO_2, leurs premières applications) à CO, à l'éthylène, aux traces de vapeur d'eau (1).

RÉGULATEURS

Tout enregistreur peut être transformé en régulateur. Les petits mouvements du stylet y peuvent en effet agir, par un jeu de leviers, sur un organe robinet, ou analogue, dont le mouvement antagoniste corrige les variations de l'enregistreur. Mieux encore, le stylet peut agir sur un courant électrique auxiliaire ; un électroaimant alimenté par celui-ci déclenche alors la mise en marche ou l'arrêt d'un moteur électrique qui actionne l'organe antagoniste ; il suffit d'impulsions d'une force très minime, cet ensemble étant sans inertie

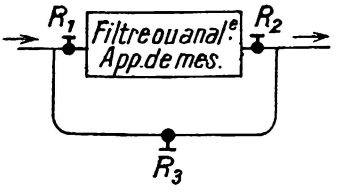


Fig. XII-4. — Appareil en by-pass.

(1) Il est souvent prudent de pouvoir mettre hors circuit un appareil de mesure au moyen d'un by-pass (fig. 4).

Ainsi un thermomètre du genre enregistreur peut commander une vanne thermo-électrique statique sur un circuit de vapeur. Un Venturi réagira sur un clapet qui commande un débit de gaz. Tel est le principe des thermostats, manostats, etc. Un flotteur peut servir à maintenir un niveau constant, à quelques centièmes près ; dans ce cas, le flotteur est souvent un tube fermé à renflements, pivotant autour de son sommet, avec à l'intérieur une goutte de mercure et deux électrodes ; le basculement du berceau amène le mercure à établir ou à interrompre la liaison électrique entre les deux électrodes (fig. 5).

Dans le cas de chauffage électrique, on emploie le bilame, ressort composé de deux métaux qui se détend ou se retend, par un effet dif-

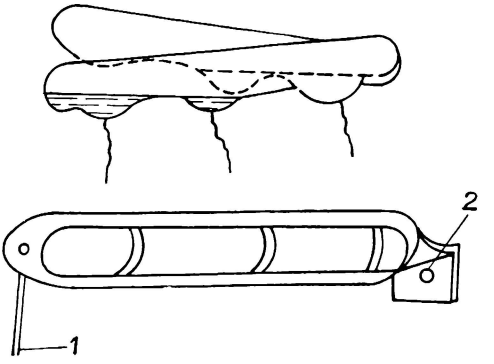


FIG. XII-5. — Contacteur à mercure.

En haut, ampoule ; *en bas*, berceau pivotant.
1. Tige du flotteur (ou du bilame) ; 2. Axe de rotation.

férentiel, pour deux températures déterminées et peu écartées. La détente ouvre le courant, la retente le referme (ou inversement), entraînant ainsi l'arrêt ou la mise en marche du chauffage. C'est le thermostat des chauffe-bains domestiques.

On trouvera, dans un travail présenté au Centenaire de la Société des Ingénieurs Civils par M. Demarles, outre des indications précieuses sur les appareils de mesure de l'Industrie chimique, le schéma de la figure 6, résumant les diverses formes de contrôle.

On y verra aussi les avantages et inconvénients très nettement résumés des divers procédés du « Tout ou rien », du « Tout ou peu », du réglage proportionnel ou asservi, et du réglage flottant (1). Dans les plus perfectionnés, pour ne pas courir indéfiniment après la correction lorsque la perturbation manifeste une certaine tendance, on cherche à devancer celle-ci, mais on risque alors le « pompage » (oscillations en trop et en

(1) Le *réglage flottant* est celui dans lequel les organes sont entretenus en mouvement constant, les impulsions ne provoquant pas des démarrages (qui auraient forcément une certaine inertie) mais des accélérations pratiquement instantanées.

moins autour de l'optimum) très redouté dans certaines techniques électriques et qui pourrait aussi entraîner de graves inconvénients en industrie chimique.

Toute cette technique n'est malheureusement pas encore très au point en France, au point de vue construction, et trop souvent les appareils nécessaires ne se trouvent qu'à l'étranger, en Amérique principalement. C'est la dernière guerre qui a suscité leur éclosion et la pénible situation de la France à ce moment ne lui a pas permis d'en suivre l'évolu-

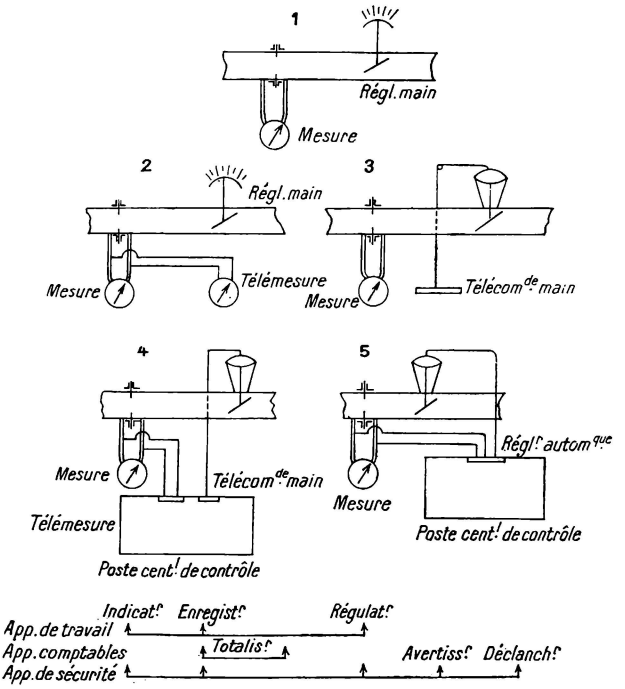


FIG. XII-6. — Schémas de contrôles.

tion. Il était à craindre qu'il fût difficile de rattraper ce retard et que l'industrie chimique française ne reste tributaire des U. S. A. pour le matériel de mesure et de régulation dont elle ressent le besoin et parfois la nécessité. Mais Meci d'une part et Sadir Carpentier d'autre part ont fait des efforts louables pour progresser dans cette technique.

Il importe de remarquer que le réglage automatique donne des résultats plus parfaits que n'importe quel réglage à main (les courbes d'enregistrement avec le premier ne se distinguent pas de lignes droites alors que avec la marche à main, elles sont toujours nettement sinusoïdales) ; mais il faut employer l'automaticité sur une grande échelle ou y renoncer, car il exige tout de même une surveillance par un spécialiste auquel il faut assurer son plein emploi.

LIVRE II

PARTIE THÉORIQUE

INTRODUCTION

La plupart des machines sont le siège de phénomènes complexes : il n'existe pas de théories absolument adéquates et l'on doit le plus souvent se contenter de formules dites empiriques. Le choix des variables à introduire dans celles-ci résulte de l'application de théories physiques ou même de l'intuition : souvent on isole un facteur qui semble le plus caractéristique, on admet une proportionnalité simple. Les chercheurs ont vérifié par des expériences variées qu'on pouvait, sans trop d'erreurs et dans les intervalles pratiques, se fier à ces formules dont le principal emploi est, pour les ingénieurs, de déduire d'une ou deux mesures de laboratoire ou de prototypes, ce qu'on obtiendra d'une machine industrielle, en un mot d'extrapoler. Parfois il existe plusieurs formules. Ainsi en physique, nous disposons de la loi de Mariotte : $PV = C$, et de la première loi de Gay-Lussac pour P invariable : $V = 1 + \alpha\delta t$, mais on a pu les ramener à la formule à trois variables : $PV = RT$ alors que pour les lois empiriques, une pareille opération n'est pas toujours possible parce que les constantes qu'elles utilisent n'en sont pas en réalité : ce sont des nombres qui s'écartent peu d'une certaine moyenne.

Enfin disons que le but de ces derniers chapitres n'est pas l'exposé de toutes les théories de tous les appareils précédemment cités, mais de montrer, sur un certain nombre d'exemples importants, comment se construisent ces théories.

CHAPITRE XIII

PROBLÈMES SUR LE BROYAGE

1° RAPPEL DE LA THÉORIE DU BROYAGE

On reproche souvent aux ingénieurs français d'éprouver une dilection particulière pour la théorie ; or on ne trouve de théorie du broyage que dans des ouvrages allemands et surtout anglais. Un excellent exposé, extrait de ces ouvrages, a été publié en 1937 par Blanc dans la *Revue de l'Industrie minérale*, rappelant les lois proposées pour établir cette doctrine, mais ne faisant pas, à notre avis, une part suffisante aux enseignements du calcul des probabilités dont nous verrons plus loin l'utilité pour ces problèmes.

La plus ancienne loi est celle de Rittinger, datant de 1867, très sensiblement exacte pour les petits grains (inférieurs à 2 mm). Elle exprime que la puissance absorbée dans une opération de broyage est proportionnelle aux nouvelles surfaces créées. (Il faut naturellement y ajouter les frottements propres de la machine, les frottements des grains entre eux, les dégagements de chaleur, etc.) Pour concrétiser cette loi, disons qu'un cube de côté c, divisé par n plans parallèles à ses faces, donne naissance à $(n+1)^3$ morceaux, dont la surface est $6\left(\frac{c}{n+1}\right)^2$ pour chacun, soit en tout $6\left(\frac{c}{n+1}\right)^2 (n+1)^3$, finalement $6c^2(n+1)$ au lieu de $6c^2$ initialement ; il y a donc $6\ c^2n$ surfaces nouvelles.

On appelle souvent $(n+1)$ le rapport de réduction m, et on a, d'après Rittinger :

$$\mathcal{E} = Hc^2(m-1),$$

et, si l'on rapporte $\mathcal{E}$ à l'unité de volume, $\frac{H}{c}(m-1)$, où H est une constante dépendant de la force de cohésion du corps considéré.

Notons que si les morceaux ne sont pas cubiques, il faut affecter la formule d'un coefficient de correction K (compris d'après Richardson, entre 1/2 et 1/7. De nombreuses expériences de vérification en ont été faites.

Signalons que Kick a donné une loi un peu différente (proportionnalité au volume du corps), mais qui ne paraît bien s'appliquer qu'aux broyages en gros éléments.

En effectuant les calculs suivant ces lois, pour des réductions de dimensions successives, M. Blanc obtient le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I

Échelle de réduction		Énergie unitaire par tonne broyée		Énergie cumulée par tonne broyée	
D (mm)	d (mm)	Rittinger	Kick	Rittinger	Kick
∞	1 000	0,016	∞	0,016	—
1 000	500	0,016	1	0,032	1
500	250	0,031	1	0,062	2
250	125	0,162	1	0,125	3
125	62,5	0,125	1	0,25	4
62,5	31,25	0,25	1	0,5	5
30,25	16	0,5	1	1	6
16	8	1	1	2	7
8	4	2	1	4	8
4	2	4	1	8	9
2	1	8	1	16	10
1	0,5	16	1	32	11
0,5	0,25	32	1	44	12
0,25	0,125	64	1	128	13
0,125	0,062	128	1	256	14

N. B. — Kick exact pour gros éléments.
Rittinger exact pour petits éléments.
Entre les deux, domaine d'une loi empirique impossible à représenter par formule mathématique.

De ce tableau I, il tire le suivant pour un matériau théorique dont le coefficient de proportionnalité serait 0,25 pour la loi de Kick : la dernière ligne de ce tableau indique l'énergie totale dépensée pour obtenir en partant du diamètre initial 1 000, l'un quelconque des diamètres définitifs ou encore (par la différence de deux lectures) d'un D à un d quelconques. Les résultats donnés par la pratique sont sensiblement, pour un matériau déterminé, proportionnels aux nombres de ce tableau.

TABLEAU II

	Kick			Loi intermédiaire						Rittinger				
Éch. D.....	1 000	500	250	125	62_5	31_{25}	16	8	4	2	1	0,5	0,25	0,125
Réduction d....	500	250	125	62_5	31_{25}	16	8	4	2	1	0,5	0,25	0,125	$0,062_5$
Énergie unitaire.....	0,25	0,25	0,25	0,35	0,5	0,7	1	1,4	2	4	8	16	32	64
Énergie cumulée.....	0,25	0,50	0,75	1,1	1,6	2,3	3,3	4,7	6,7	10,7	18,7	34,7	66,7	130,7

Ces tableaux montrent que, pour la pratique de l'industrie chimique, on peut s'en tenir à la loi de Rittinger. M. Blanc ajoute d'une façon très judicieuse que, pour les problèmes d'enrichissement, on cherche à juste titre à obtenir un calibrage régulier, et qu'au contraire, pour les réactions chimiques, il est parfois utile de travailler avec des particules échelonnées entre le calibre désiré et un calibre beaucoup plus faible, afin de faciliter le démarrage de l'action chimique, beaucoup plus intense sur les grains fins. Au total, si l'on parvenait à un calibrage plus régulier, on serait obligé de le réduire, et l'économie qui aurait pu être réalisée serait illusoire. Ajoutons que la forme des grains n'est pas indifférente, le mouillage de grains parfaitement sphériques étant difficile : il ne faut donc pas trop « rouler » ceux-ci (voir chapitre IV).

Rappelons aussi que les expériences sont assez aléatoires, la mesure des surfaces présentant de grandes difficultés.

2° CONSIDÉRATION DE PROBABILITÉS

Pour résoudre le problème du broyage de grandes quantités, avec deux (ou plus) broyeurs en série ou en parallèle, la loi de Rittinger, qui paraît admissible, doit être combinée avec le calcul des probabilités. Toute opération de broyage tendant à obtenir des grains de c mm de côté (ou de diamètre) produit en fait, en proportion variable, des grains de toutes grosseurs comprises entre c et une limite inférieure qui peut être de l'ordre de quelques microns par exemple.

La répartition des quantités de chaque dimension, dépendant d'une infinité de petites causes, obéit aux lois du hasard, c'est-à-dire qu'elle s'exprime par une courbe de Gauss Ae^{-ax^2} dans laquelle figurent deux constantes A et a qui, sans altérer son allure générale, en précisent la forme, plus ou moins effilée autour du maximum (fig. 1). En fait, tout au moins a peut être considéré comme une caractéristique du corps broyé (et, dans une faible mesure, du broyeur utilisé).

Ainsi donc le broyage, ayant pour but de réduire un corps à un calibre de c mm (que nous supposerons, pour faciliter notre exposé, obtenu en cubes de c mm de côté), fournira des grains échelonnés entre 1 μ environ et c sans dépasser cette dimension, puisque des dispositifs intérieurs au broyeur (ou adjoints à lui), tels que tamis, l'interdisent. Soit z le multiplicateur, compris entre 0 et 1, tel que zc exprime la dimension de chaque grain ; si l'on prend z comme ordonnée et x, nombre de grains de dimension zc, comme abscisse, on obtient une courbe de Gauss, analogue à celle qui règle, par exemple, la répartition d'une population suivant les âges.

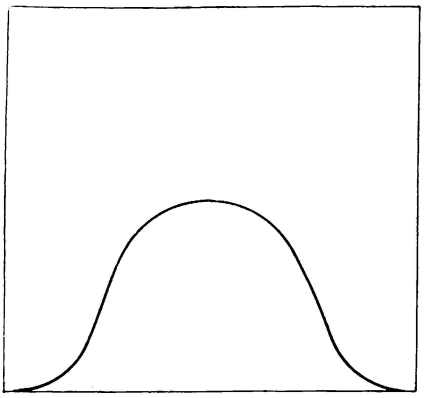


Fig. XIII-1. — Courbe de Gauss.

Ce graphique permet de résoudre un certain nombre de problèmes. Entre x et $x + dx$, se trouvent les grains de dimension très sensiblement proportionnelle à z qui n'est que lentement variable ; la surface d'ensemble de ces grains s'exprime par $z^2\,dx$ et leur volume par $z^3\,dx$ et, pour l'ensemble d'une opération de broyage, les surfaces et volumes totaux seront proportionnels à $\int z^2\,dx$ et $\int z^3\,dx$. Ces intégrales ne sont autres que l'expression de surfaces, limitées par des courbes de Gauss, dont la valeur se calcule facilement à l'aide de tables très courantes (Boll ou Houel ou Tétrel).

En ce qui concerne les surfaces et volumes de grains totaux, il suffit d'ailleurs de la valeur totale de la surface de la courbe de Gauss, qui est bien connue et égale à $\sqrt{\frac{\pi}{4a}}$ ou $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$.

Tant qu'il suffira d'envisager des rapports de volumes ou de surfaces, les coefficients de proportionnalité disparaîtront et il n'y aura pas à se préoccuper de les déterminer. Pour les calculs de puissance W, il pourra être nécessaire de les rechercher, au besoin en faisant intervenir plusieurs expériences.

Les tableaux III et IV évitent la plupart des calculs et permettent de procéder uniquement par interpolations.

3° MODE D'EMPLOI DES TABLEAUX

Ceux-ci sont dressés (comme dans les tables citées plus haut) pour la courbe de Gauss tracée pour $a = 1$; pour toute autre valeur, a par exemple, il faut entrer dans le tableau avec une valeur x' au lieu de x, x' étant égal à x divisé par $\sqrt{a}$ et la valeur lue étant elle-même divisée par $\sqrt{a}$.

Si le point de départ est la dimension z, on calculera x par la relation $z = e^{-ax^2}$, puis x sera transformé en x', comme ci-dessus et la lecture divisée par $\sqrt{a}$. Lorsqu'il s'agira de surfaces ou de volumes proportionnels à z^2 ou z^3, a sera remplacé par $2a$ ou $3a$.

Cette théorie est très générale et un peu abstraite. Elle s'éclairera sur un cas particulier.

4° INTRODUCTION D'UNE DONNÉE EXPÉRIMENTALE

Prenons comme exemple les phosphates naturels de l'Afrique du Nord : la plupart des broyeurs utilisés depuis une trentaine d'années (Maxecon, broyeurs à cylindres ou à boulets, Morel, etc...) fournissaient à peu près une mouture passant au tamis 100, avec moins de 4 % de folles poussières (environ 2 % recueillies dans les appareils de dépoussiérage et 2 % perdues). Disons que, pour un calibre de 0,25 mm, il ne se formait pas plus de 4 à 5 %, en volume, de grains compris entre 1 μ (pratiquement 0) et $c/5$, autrement dit encore, entre 0 et 0,2 c. (L'erreur commise en assimilant 1 μ à 0 est, comme le montrent les tables, négligeable.)

Le x correspondant à la dimension $z = 0{,}2$ est donné, comme il a été rappelé ci-dessus, par $x = \dfrac{\sqrt{-\text{Log } 0{,}2}}{\sqrt{a}}$, et on utilisera le tableau III en prenant $x' = \dfrac{\sqrt{-\text{Log } 0{,}2}}{a\sqrt{3}}$ et en divisant la lecture par $\sqrt{a}\sqrt{3}$. Ce volume est à comparer au volume total ; les coefficients de proportionnalité ne jouent donc aucun rôle : par tâtonnements, on trouve que a est d'un ordre de grandeur égal à 0,5 (voir tableau IV).

On remarquera que, pour de grandes valeurs de x ou x', ces courbes et ces tableaux ne donnent que des différences minimes, assez difficiles à évaluer ; on peut, en pareil cas, se contenter de calculer le petit trapèze $\dfrac{z_1 + z_2}{2}(x_2 - x_1)$ où z est calculé directement, par les logarithmes, d'après e^{-ax^2}.

5° DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE PROPORTIONNALITÉ

On peut se demander tout d'abord si l'équation $z = e^{-ax^2}$ comporte de tels coefficients. Il est facile de répondre par la négative, car z varie de 1 à 0 lorsque x varie de 1 à ∞.

Si l'on envisage le volume $z^3\,dz$, il apparaît que, dans le cas d'un broyage parfait d'une masse-unité (nous appellerons ainsi un broyage après lequel tous les grains auraient la dimension recherchée c), on obtient $1/c^3$ grains de dimension c et de volume unitaire c^3, ce qui ne peut que reproduire le volume initial 1, rigoureusement égal au produit du cube d'un grain par leur nombre, sans coefficient. Pour tout autre broyage, le volume doit rester indépendant de c et de a (en faisant abstraction du foisonnement ou, si l'on préfère, en considérant la masse comme le produit du volume par la densité propre constante de la matière, elle-même prise en masse).

La valeur totale de la surface enfermée par la courbe de Gauss étant $1/2\,\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}$, l'expression du volume est nécessairement de la forme :

$$V = K' \frac{\sqrt{a}}{c^3} \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty c^3 e^{-3ax^2}\,dx. \tag{2}$$

Quant à la surface totale de l'ensemble des grains, elle doit de même être :

$$S = K'' \int_0^\infty 6c^2 e^{-2ax^2}\,dx.$$

Le K' de la première formule varie avec la quantité initiale ; il est 1 si celle-ci a un volume 1.

Nous déduirons K'' de la considération de rapport qui est :

$$\frac{S}{V} = \frac{K''}{K'} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}\, 6c^2,$$

et qui, dans le broyage parfait, doit être $6c^2$ (surface d'un grain) multipliée par $1/c^3$ (nombre des grains) c'est-à-dire $6/c$, ce qui exige, quand le volume initial est 1, que K' et K'' soient respectivement K''' et K'''/c^3.

De toutes façons, K''' disparaît dans le rapport S/V. Quant aux autres facteurs de S, il n'y a pas de raison pour qu'ils disparaissent, puisqu'ils expriment le fait que les grains sont en grand nombre, s'échelonnant entre les dimensions c et 0. Il reste :

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}\frac{6}{c}. \tag{3}$$

On obtient alors le tableau V des valeurs de S/V pour diverses valeurs de a ; et, pour $a = 0{,}5$, qui nous est apparu comme la meilleure hypothèse, le rapport en question est 0,89.

6° MARCHE EN PARALLÈLE OU EN SÉRIE

Deux broyeurs de débit-moitié, montés en parallèle, auront un rendement unitaire de 89 % et leur rendement global sera aussi de 89 %.

Supposons au contraire une opération faite en série, un premier broyeur réduisant de la dimension origine à $c' = 2c$. La consommation d'énergie étant inversement proportionnelle à c comme il résulte de la formule (3), sera donc de moitié.

De plus, la deuxième opération ne portera que sur une partie des grains obtenus qui s'échelonneront de 0 à c', partie qu'on évaluerait en calculant au moyen des tableaux les volumes compris entre $x = 0$ et $x = 0{,}5$ de la formule en V, si l'on était fixé pour a. De toute façon, le deuxième broyage portera sur une portion sûrement beaucoup plus petite (voir tableau VI).

On trouve (1) que pour $a = 0{,}5$, il y a environ 80 % qui ne peuvent être considérés comme assez fins et susceptibles d'être enlevés par tamisage ; le second broyage ne portera que sur ces 0,80. On aura donc un excès de consommation d'énergie moyen de $\frac{W}{2} + 0{,}8\,\frac{W}{2} = 0{,}9\,W$, soit une amélioration du rendement de 10 %.

(1) Les valeurs de S (les seules à envisager pour a grand) qui s'approchent des valeurs asymptotiques ne peuvent être lues dans les tables. Il faut calculer directement les surfaces $Sn - S(n-p)$ en les assimilant à de petits trapèzes et en calculant $\frac{f_n + f(n+p)}{2} \times p$. Le coefficient tend vers 1. Il n'y a plus qu'à diviser par $\sqrt{a}$ et à retrancher $\frac{1{,}5}{\sqrt{a}}$.

Comme il est facile d'en juger, l'opération est intéressante. Remarquons toutefois :

1° qu'il ne faut pas pousser les choses trop loin, car le passage successif dans deux broyeurs entraîne en général une remontée de la matière qui n'est pas gratuite et consomme des kilowatts ;

2° qu'en gros, il y a toujours plusieurs broyages, étant donné que les mines broient le phosphate pour le faire sécher et que les broyeurs modernes exigent à l'entrée des grains déjà assez petits (ordre de 25 à 30 mm) ;

3° que le broyage par percussion (mâchoires ou marteaux) opère très différemment et multiplie peu les surfaces, mais ne convient pas pour le finissage.

Il est indéniable en tous cas qu'il n'est pas indifférent d'accoupler les broyeurs en série ou en parallèle.

TABLEAU III

Table de $z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2}\,dx.$

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	0	0,0113	0,0226	0,0338	0,0451	0,0564	0,0676	0,0789	0,0901	0,1013
1	0,1125	0,1237	0,1348	0,1459	0,1569	0,1680	0,1790	0,1900	0,2009	0,2118
2	0,2227	0,2333	0,2443	0,2550	0,2657	0,2763	0,2869	0,2975	0,3079	0,3183
3	0,3286	0,3388	0,3491	0,3593	0,3694	0,3794	0,3893	0,3992	0,4090	0,4187
4	0,4284	0,4379	0,4475	0,4570	0,4662	0,4755	0,4847	0,4937	0,5026	0,5117
5	0,5205					0,5633				
6	0,6039					0,6420				
7	0,6778					0,7112				
8	0,7421					0,7707				
9	0,7969					0,8209				
1,0	0,8427					0,8624				
1	0,8802					0,8961				
2	0,9103					0,9229				
3	0,9340					0,9458				
4	0,9523					0,9597				
5	0,9661					0,9716				
6	0,9763					0,9804				
7	0,9838					0,9867				
8	0,9891					0,9911				
9	0,9920					0,9942				
2,0	0,9953					0,9996				

Les chiffres du haut représentent la seconde décimale de x.

TABLEAU IV

Rapports des volumes au volume total entre $z = 0{,}2\,c$ et 0 pour divers a.

$a =$	0,1	0,5	1	4	9
$\sqrt{a} =$	0,316	0,7	1	2	3
$x_k = \sqrt{a}\,x = 0{,}732$					
$x' = \frac{x_k}{a}$	7,32	1,464	0,732	0,183	0,122
Lecture	$1 - \varepsilon$	0,9463	0,6983	0,205	0,14
1 — Lecture	ε	0,0537	0,3017	0,795	0,86
Volume entre 0,2 c et 0.	On se dispensera de diviser les nombres ci-dessus par $\sqrt{3}\sqrt{a}$, en prenant, non le rapport à 1, mais à $\sqrt{3}\sqrt{a}$.				
$\sqrt{3}\sqrt{a}$	0,55	1,21	1,732	3,464	5,196
Rapport	inappréciable.	4,45 %	17,4 %	23 %	16,6 %

TABLEAU V

Rapport de S/V à $6/c$ pour diverses valeurs de a.

$a =$	0,1	0,5	1	4	9
$\sqrt{a} =$	0,316	0,7	1	2	3
$\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}} = 0{,}6266$					
$\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{a}}$	1,98	0,89	0,6266	0,3133	0,2088

TABLEAU VI (1)

Rapport des volumes au volume total entre $z = 0{,}5\ c$ et 1 pour divers a.

$a =$	0,1	0,5	1	4	9
$\sqrt{a} =$	0,316	0,71	1	2	3
$x_k = \sqrt{a}\ x = 0{,}48$	—	—	—	—	—
$x' = \frac{x_k}{a}$	4,8	0,96	0,48	0,12	0,005
Lecture	$1 - \varepsilon$	0,9998	0,5026	0,1348	0,0564
Vol. $= \frac{\text{(lecture)}}{\sqrt{3}\sqrt{a}}$.	Calcul inutile si l'on compare avec $\sqrt{3}\sqrt{a}$ et non avec 1.				
$\sqrt{3}\sqrt{a}$.....	0,55	1,225	1,732	3,464	5,196
Rapport	1,8	0,82	0,29	0,039	0,011

7° CONSTANTES DE BROYAGE

On peut, pour le phosphate, tabler sur 4 kWh par tonne, alors que Martin a indiqué, pour du sable de quartz réduit dans un broyeur à boulets de 27 mm placés dans un corps de 1,30 m environ, 90,5 kWh par mètre carré de surface produite, correspondant à 4 kWh environ pour le phosphate.

Certains catalogues donnent pour le ciment des chiffres comparables à ceux du phosphate, tandis que le charbon exigerait 25 % de plus.

(1) Ce tableau amène à admettre un rapport de 0,82 si a est encore 0,5, mais cette valeur est très hypothétique.

CHAPITRE XIV

THÉORIE DES AGITATEURS

Le principal problème théorique est celui de la puissance que prendra un agitateur projeté.

Rappelons quelques principes d'hydrodynamique.

On appelle *circulation* d'un fluide l'expression :

$$C = \int u \, dx + v \, dy, \tag{1}$$

u et v étant les composantes de la vitesse suivant Ox et Oy.

S'il y a un potentiel des vitesses et que celui-ci soit une fonction uniforme de x et y, d'après les propriétés mathématiques des intégrales à deux et trois variables, la circulation suivant un contour fermé est nulle.

A condition qu'il s'agisse de vitesses assez faibles et que les forces d'inertie soient peu importantes, Navier a établi les équations suivantes pour le mouvement d'un fluide visqueux :

$$-\left(\frac{\partial N_1}{\partial x} + \frac{\partial T_3}{\partial y} - \frac{\partial T_2}{\partial z}\right) = \rho X - \rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right),$$

cette équation étant suivie de deux autres obtenues par permutation des indices et des lettres majuscules et minuscules. Ce système donne évidemment le suivant :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \rho X - \rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + \ldots\right) + \eta\,\Delta u + (\lambda + \eta)\theta,$$

cette équation étant suivie de deux autres obtenues par permutation, en convenant de poser [1] :

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (\Delta v \text{ et } \Delta w \text{ analogues})$$

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

(1) Nous ne définissons pas λ, car ce terme, comme on va le voir, ne joue pas de rôle pour les agitateurs.

Rappelons que X, Y, Z représentent les composantes de la force extérieure au point où l'on écrit les équations, ρ le poids spécifique, p la pression (N était la composante normale, T_2 et T_3 les deux composantes tangentielles, η la viscosité).

Pour les fluides incompressibles, $\theta = 0$ et, si les termes d'inertie (ceux contenant V^2) sont négligeables, on simplifie en :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \rho X + \eta \Delta u - \rho \frac{\partial u}{\partial t},$$

et les deux analogues par permutation.

Mathématiquement cette théorie n'est pas à l'abri de toute critique, puisqu'elle repose sur l'hypothèse de la petitesse de certaines actions. Pratiquement elle donne une certaine approximation et est très suffisante dans la question envisagée ici.

Dans le cas d'un corps de révolution tournant autour de son axe, supposé vertical, à une vitesse modérée, tous les points du fluide décrivant des circonférences, les termes d'inertie sont sûrement négligeables, la pression p garde sa valeur statique, $N = 0$, et g peut disparaître des équations s'il n'y a pas de mouvement parallèle à l'axe. Les équations de Navier se réduisent alors à deux :

$$\left.\begin{aligned} \eta \Delta u &= \rho \frac{\partial u}{\partial t} \\ \eta \Delta v &= \rho \frac{\partial v}{\partial t} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

système auquel il faut adjoindre la condition d'incompressibilité :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0.$$

Posons $u = \dfrac{\partial \psi}{\partial y}$, $v = \dfrac{d\psi}{\partial x}$, avec $\psi(r, z, t)$ ne dépendant pas explicitement de x et y. Par hypothèse :

$$u = -\omega g, \quad v = \omega x, \quad vx - uy = \omega r^2,$$

et par suite, en remarquant qu'on a, en vertu d'identités, les trois équations :

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial r}\frac{y}{r} \qquad v = \ldots = \frac{\partial \psi}{\partial r}\frac{x}{r} \qquad -\omega = \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r},$$

on peut écrire, en portant ces valeurs dans (2) :

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\eta \Delta \psi - \rho \frac{\partial \psi}{\partial t}\right] = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial x}\left[\eta \Delta \psi - \rho \frac{\partial \psi}{\partial t}\right] = 0, \qquad \eta \Delta \psi - \rho \frac{\partial \psi}{\partial t} = f(z_1 t),$$

f étant une fonction arbitraire, à préciser suivant les conditions aux limites. En coordonnées cylindriques :

$$\eta\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\right]-\rho\frac{\partial\psi}{\partial t}=f$$

qui donnerait par dérivation l'équation en ω.

Le couple de viscosité serait alors de la forme : $C = 4\pi\eta A$.

Pour un cylindre indéfini, sans glissement sur la paroi :

$$4\pi\eta R^2\Omega \tag{3}$$

et avec glissement :

$$4\pi\eta R^2\Omega\left(1+\frac{2\gamma}{R}\right), \qquad \text{où} \qquad \gamma=\frac{\eta}{k}$$

k étant le coefficient de frottement sur la paroi.

Des considérations de similitude et le fait que, pour de faibles vitesses, la viscosité interne introduit des forces proportionnelles à v, font entrevoir que, pour des corps semblables, tout sera proportionnel au coefficient de similitude que nous appellerons λ.

Dans le cas de deux cylindres tournant régulièrement l'un dans l'autre, ce qui est à peu près le cas dans les agitateurs de l'industrie chimique, ψ, qui soit satisfaire à $\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}=\text{C}^{\text{te}}$, est de la forme :

$$A\ \text{Log}\ r + Br^2 + D$$

d'où :

$$-\omega=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}=\frac{A}{r^2}+2B$$

équation qui satisfait à la condition $\frac{\mathrm{d}^2\omega}{\mathrm{d}r^2}+\frac{3}{r}\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r}=0$.

Le couple $\mathrm{d}C_1 = 2\pi\eta r^2\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}z$ devient alors $4\pi\eta A$, indépendant de r (mais non de R), et ce par unité de longueur du cylindre ; on obtient ainsi une autre forme de (3), permettant d'introduire certains termes correctifs. C'est ainsi que Couette, pour deux cylindres tournant l'un dans l'autre en sens inverse, a établi la formule (1) :

$$C=2\pi\eta R^3 h\Omega\frac{1}{\varepsilon}\left(1+\frac{m^2}{2}\right) \tag{4}$$

dans laquelle Ω est la vitesse angulaire, ε l'écartement, m un coefficient correctif calculable, dont le détail est assez compliqué : on en verra plus loin l'explication.

(1) Bouasse. *Hydrodynamique générale.*

Applications. — Il suffit donc, pour résoudre un problème posé pratiquement :

1° de connaître (ou d'apprécier) la viscosité η ;

2° de déterminer A ou Ω par une expérience, dans des conditions de similitude suffisantes.

Couette (1) fit une expérience sur de l'eau, exécutée avec un cylindre, dans une cuve cylindrique de rayons respectifs 14 et 14,25 cm, hauteur 8 cm, vitesse 1 tr/s, où le couple a exigé $0{,}439 \cdot 10^{-6}$ W pour chaque centimètre de hauteur de l'appareil.

Ce résultat concorde avec la formule (4). Si l'on voulait étendre ces données à des problèmes pratiques, nous citerions tel agitateur à lait de chaux, de 1,40 m de hauteur (utile) ; diamètre des palettes 1,50 m, de l'enveloppe 2 m ; viscosité (2) évaluable à 1,5 ; puissance absorbée 1,2 ch ou 0,9 kW ; vitesse 30 tr/mn. Le calcul conduirait à multiplier le résultat de Couette par un coefficient de 178,74 (3) et à diviser (en raison de ε) par un autre de 100 (4), d'où en fin de compte 1,79 amenant à un total manifestement trop faible par rapport aux puissances réellement absorbées.

En fait, il y a toujours tendance à la formation d'un entonnoir central, les pressions axiales étant plus faibles que dans le reste de la masse. De plus il y a une turbulence (pour l'eau à 15°C) qui commence vers 56 tr/mn. On peut, il est vrai, utiliser l'équation $C = 0$ avec C extrait de (1), mais l'intégration est très difficile. Il est donc indispensable de partir d'un essai semi-industriel, à vitesse réelle ; mais on peut extrapoler, avec une assez grande précision, pour des dimensions sensiblement plus importantes.

Donnons-en un exemple. Reprenons l'agitateur à lait de chaux cité plus haut et calculons, à partir de ses constantes et par comparaison, la puissance à prévoir pour un cristallisoir, avec agitateur à palette, destiné à du sulfate de cuivre. Supposons que celui-ci doive avoir : diamètre 3,85 m pour la cuve dont la périphérie sera garnie de serpentins refroidisseurs, 2,10 m pour l'agitateur proprement dit, hauteur utile 2,40 m, vitesse de rotation 75 tr/mn, viscosité variable au cours du refroidissement, le maximum devant être prévu à 1,5 comme précédemment. Il est évidemment difficile d'évaluer R, en raison des serpentins, ainsi que l'effet de ceux-ci sur m.

(1) Bouasse, *op. cit.*

(2) L'eau à 15°C prise pour unité.

(3) 1 étant l'indice de l'agitateur à chaux, 0 celui de Couette, $\frac{R_1}{R_0} = 6{,}2$ dont le cube est 238,33 ; $\frac{\Omega_1}{\Omega_0} = 0{,}5$; $\frac{\eta_1}{\eta_0} = 1{,}5$; produit des trois facteurs 178,74.

(4) D'autre part $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} = 100$. Ainsi $0{,}439 \times 10^{-6}$ devient $0{,}785 \times 10^{-6}$ mais cela pour 1 cm de hauteur ; donc, pour l'appareil entier, environ 0,00011 W.

Il faut tenir compte aussi du frottement des paliers et engrenages.

En prenant $R_2 = (3{,}85 + 2{,}10) \times 1/4$, et pour R_1 moyen 0,875 (comme on a pris 0,1412 dans le premier cas), le coefficient des termes multiplicateurs, par rapport au premier agitateur, ressort à 21,7 (1) et celui $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ à 3,5, d'où $\frac{21{,}7}{3{,}5} = 6{,}2$. On devrait conclure à une puissance de 7,45 ch ou 5,6 kW, qu'il serait logique, vu les diverses incertitudes, de porter à 15 ch ou 11,25 kW. Cet exemple qui n'est pas purement théorique, correspond à un projet auquel l'auteur a collaboré ; c'est bien le chiffre qui fut prévu, mais dans la réalité on ne dépassa pas 12 ch.

La détermination de la puissance à présumer ne constitue pas tout le calcul d'un agitateur, mais elle en donne la clef. L'effort F sur les palettes s'évalue comme celui sur la jante d'une poulie : F en kg, multiplié par la vitesse tangentielle, doit donner la puissance en kgm/s qui se déduit facilement de celle en chevaux, etc...

Autres formules. — Signalons que, dans le cas de deux liquides, Dean (*Med. Colloids*, 1948) pose : puissance (non compris les résistances, dues aux frottements sur l'enveloppe, à la viscosité, etc.) :

$$W = K\,(1/d_t - 1/d_0);$$

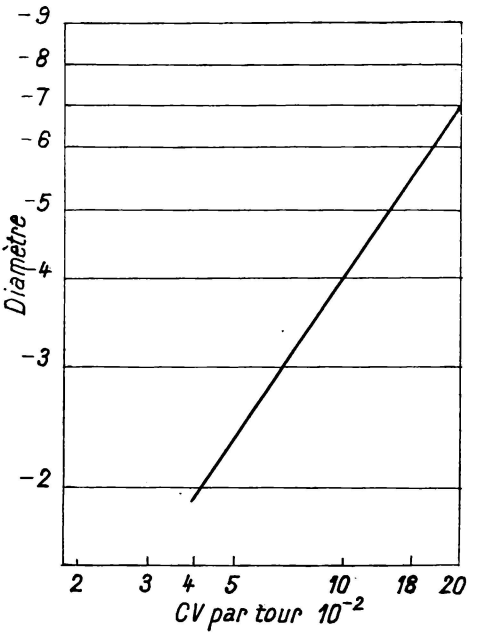


FIG. XIV-1. — Puissance absorbée pour chaque tour par minute par un agitateur de diamètre déterminé (les diamètres en pouces sont portés en ordonnées).

K étant une constante expérimentale (dépendant de la masse dispersée et de la tension interfaciale), d_t et d_0 les densités du liquide dispersé au début et au temps t.

Hixsen (*Tr. Am. Chem. Ind*, page 441-446) calcule la puissance en partant de la résistance du fluide F donnée par :

$$F = K(R_e)^m,$$

(1) $\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = 1{,}715$ dont le cube est 5, 05 ; $\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = 2{,}5$; produit de ces deux facteurs 12,6 ; $\frac{h_2}{h_1} = 1{,}73$, d'où $12{,}6 \times 1{,}73 = 21{,}7$, coefficient multiplicateur d'après la formule (4).

dans lequel R_e est le nombre de Reynolds pour l'expérience, et en tire :

$$W = K_1 \frac{\pi^2 N^3}{g} \rho D^5 \left(\frac{D^2 N R_e}{\mu}\right)^m,$$

avec N nombre de tours, D le diamètre, μ évalué en poises, R_e le nombre de Reynolds.

Pour les viscosités élevées, μ tend vers — 1. Avec des aubages fixes dans le récipient et $R_e > 10^4$, on peut prendre $m = 0$. Pour R_e voisin de 2 000, prendre m entre — 0,2 et — 0,1.

Enfin Bissel et Al. ont publié dans *Chem. Eng. Progress* (p. 649), de 1947, un diagramme reproduit par Rushton dans *Technic of Organic Chemistry* (collection Weissberger) (fig. 1).

Classsement. — Les Allemands et les Anglo-Saxons semblent classer ainsi les divers systèmes d'agitateurs :

1° Simples palettes plates pour liquides miscibles ou mélangés de cristaux légers en petite quantité (de l'ordre de 5 % en poids).

2° Roue hélicoïde (avec ou sans cône central) pour un liquide mélangé de cristaux analogues dans une proportion d'env. 10 %.

3° Roue centrifuge pour cristaux lourds et plus gros et en proportion plus grande.

CHAPITRE XV

THÉORIES RELATIVES A LA FILTRATION

Rappelons d'abord les principales données théoriques pouvant être utilisées.

Puisqu'il s'agit d'un mouvement de liquide, en assimilant à des tubes capillaires les petits canaux où celui-ci voyage, on peut s'appuyer sur la loi de Poiseuille :

$$v = \frac{\alpha P}{L} f(r) = \frac{\alpha P \pi r^4}{8L} = \frac{\alpha_1 P}{L}, \tag{1}$$

v étant la vitesse, P la pression utile [1]. Cette formule, sous son dernier aspect, est en réalité celle que Darcy a tirée de la loi de Poiseuille pour les tubes.

Un Viennois, Kozeny, ayant remarqué que :

$$\frac{S}{\varepsilon} = S_0 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}, \tag{2}$$

où S est la surface spécifique de passage, S_0 celle des particules (en cm^2 par cm^3 de matière filtrante), propose :

$$v = \frac{\varepsilon^3}{KS^2} \frac{Pg}{\eta L} = \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \frac{1}{K\eta S_0^2} \frac{Pg}{L}, \tag{3}$$

L étant l'épaisseur de la matière filtrante, η la viscosité, ε la porosité [2]. Olmy et Lewis (*J. I. E. C.*, 1912) écrivent pour le débit du mélange :

$$Q = K \frac{P^m}{V^n}, \tag{4}$$

V étant le volume du filtrat.

(1) Dans les travaux de Poiseuille, la section des canaux est toujours supposée égale à l'unité de surface.

(2) La porosité se mesure en partant du volume du liquide absorbé par un volume du corps.

Mais en fait la compressibilité joue son rôle et Carman a voulu en tenir compte par la formule :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{P}{\eta r_1 c}(r_1 + r_0), \tag{5}$$

r_0 étant la résistance de la toile, r_1 une résistance spécifique du gâteau pour la pression P et c la concentration (% du solide dans la mixture).

Ce sont là des formules applicables à des essais comparatifs entre divers textiles. Sperry a suggéré dans *Mét. Chem. Eng* et dans *I. E. C.* (323-1944) pour le volume Q du filtrat dans un temps T :

$$Q = \sqrt{2PKT/r_1 c + (Kr_0/r_1 c)^2} - Kr_0/r_1 c \tag{6}$$

et pour la résistance d'un filtre semi-compressible :

$$R_2 = K_1\left(1 - \frac{c}{\varepsilon^3}\right). \tag{7}$$

Nous allons retrouver plus loin des formules de ce genre.

Il ne semble pas qu'on ait jamais pensé à conduire un filtre sans lui demander de produire des jus clairs ; le caractère de « tout ou rien » de cet appareil exclut donc toute possibilité de les accoupler en série, et leur accouplement en parallèle ne semble pas, à première vue, présenter de difficultés.

C'est là cependant un jugement superficiel. Un excellent article récent de M. Rosinski, dans *Chimie et Industrie* (1), montre combien il est nécessaire de combiner judicieusement un atelier de filtration dans une fabrication importante et continue. Il s'agit évidemment de l'industrie sucrière, où le travail s'effectue dans des filtres-presses.

Au Chapitre V, on a vu comment l'industrie de l'acide phosphorique s'oriente pour la filtration sous vide : dans ce cas l'organe d'alimentation, la pompe des jus troubles, est distinct de l'organe qui crée la pression d'activation, la (ou les) pompes à vide.

Au contraire, dans la production du sucre, on envoie le jus sous pression par une pompe qui, tout en alimentant la batterie de filtres-presses accélère l'opération ; il s'ensuit qu'elle est unique dans l'atelier, donc dans une unité puissante, à gros débit, c'est-à-dire centrifuge. C'est là que surgit la difficulté parce que la résistance d'un filtre-presse varie beaucoup au cours de l'opération : or la pompe centrifuge est, par nature, une pompe à pression fixe, ou à peu près ; elle adapte donc son débit aux circonstances, tandis que la pompe à piston s'adapte à la pression.

En pareil cas, l'adaptation doit être demandée à ce qu'on nomme un by-pass, ou canalisation de retour, mais alors le débit de celle-ci devient

(1) Janv.-fév. 1948.

variable ainsi que, par voie de conséquence, le niveau du réservoir d'alimentation, obligeant à créer des stockages de secours ou bacs d'attente.

Pour mettre le problème en équation, il est nécessaire d'admettre que la pompe n'aura à vaincre que les résistances des filtres, ce qui d'ailleurs, sauf le cas de différences de niveau importantes, est pratiquement exact. Appelant respectivement q', q''... R', R'', les débits et les résistances individuelles des filtres et P la pression, on a :

$$q' = \frac{P}{R'} \qquad q'' = \frac{P}{R''} \cdots$$

$$Q = q' + q'' + \ldots = P\Sigma \frac{1}{R'} \qquad R = \frac{R'R'' \ldots}{R'R'' + R''R''' + \ldots},$$

R est variable comme chacun des $R'R''$... On a aussi :

$$P = R \frac{dQ}{dt},$$

ce dernier facteur étant une sorte de vitesse ; et, d'après le théorème de Bernoulli, entre deux points A et A' :

$$h + \frac{\varphi'^2}{2g} + \frac{p'}{V} = \frac{\varphi''^2}{2g} + \frac{p''}{V} + W.$$

On dispose toujours d'une vanne sur chaque filtre et, par étranglement, on agit sur φ, ce qui permet la compensation, mais au détriment du débit de la conduite de retour, car c'est la soupape de décharge qui assure le passage du débit détourné.

D'autre part, les variations de pression statique sur le gâteau ont pour effet, par une sorte de martèlement, des tassements de celui-ci qui augmentent la résistance. D'après Mayer, pour des vitesses de 2 à 8 mm/mn, on peut avoir des tassements de 0,0015 à 0,004 mm. Si l'on ajoute que, pendant les périodes de nettoyage, certains filtres sont immobilisés (environ 1,5 mn par mètre carré de filtre), on mesure la difficulté d'assurer la continuité.

Reprenant le mode de calcul de M. Rosinski, on écrira (1) :

$$Q_1 = t \int_0^R 2\pi r \varphi \, dr = \frac{\pi P R^4 t}{8\eta L},$$

en appelant L l'épaisseur du gâteau et S la surface d'un compartiment :

$$Q = Q_1 n S = K \frac{SPt}{L},$$

(1) Dans ces équations, R est le rayon, r la résistance spécifique et n le nombre de tubes par unité de surface, nombre indéterminable qu'il faut faire entrer dans la constante.

ou, e étant la demi-épaisseur de couche déposée en unité de temps par unité de surface :

$$Q_2 = K\frac{Pt}{e} \qquad (Q_2 \text{ débit par unité de surface}).$$

D'autre part Walker a proposé d'admettre l'égalité de la vitesse d'écoulement et de la force qui intervient, soit (R étant la résistance) :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{P}{R}$$

soit encore :

$$\frac{dQ}{S\,dt} = v = \frac{Q_2}{t} = \frac{P}{e}K.$$

Posant r résistance spécifique unitaire du gâteau, de volume LS et de quantité qQ :

$$L = \frac{qQ}{S} \qquad R = \frac{rqQ}{S^2} \qquad \frac{dQ}{dt} = \frac{PS^2}{rqQ} \qquad v = \frac{dQ}{S\,dt} = \frac{PS}{rqQ},$$

ce qui, d'après Walker, est exact pour les gâteaux incompressibles et, d'après M. Rosinski, l'est très sensiblement pour le $CaCO_3$ intéressant la sucrerie.

Rosinski suppose alors que, s étant le coefficient de compressibilité, l'on puisse admettre la résistance spécifique :

$$r = r'P^s$$

et aussi à la vitesse limite à travers le gâteau :

$$r = r''P^s\left(\frac{dQ}{S\,dt}\right)^z \qquad R = \frac{r''qP^s}{S^{z+2}}\int\left(\frac{dQ}{dt}\right)^z dQ$$

et portant, dans la formule de Walker,

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{P^{1-s}S^{z+2}}{r''q\int\left(\frac{dQ}{dt}\right)^z dQ};$$

par intégration :

$$\frac{Q^2}{t} = \frac{2P^{1-s}S^2}{r'q},$$

pour v constant :

$$v = \frac{P^{1-s}}{r'L} = \text{Cte} \qquad \frac{Q'}{S^2} = \frac{Pt}{rq} = cPt \quad \text{avec} \quad \frac{1}{rq} = c,$$

pour P constant :

$$v = \frac{PS}{rqQ} = \frac{c_1 S}{Q} \qquad \text{avec} \qquad \frac{P}{rq} = c_1.$$

Il s'agit, au moyen de ces équations, de déterminer la méthode optimum.

Dans l'article cité plus haut, on trouvera une série de diagrammes tracés, au moyen de ces formules, pour les grandeurs usuelles ; nous en reproduisons un ici, purement théorique, d'ailleurs, le gâteau y étant supposé incompressible. Il montre que le débit à pression constante croît plus vite que celui à vitesse constante, ce qui tranche la question de l'optimum. Toutefois les deux tracés finissent par se rejoindre, l'un étant un arc de parabole et l'autre une droite (fig. 1 et 2).

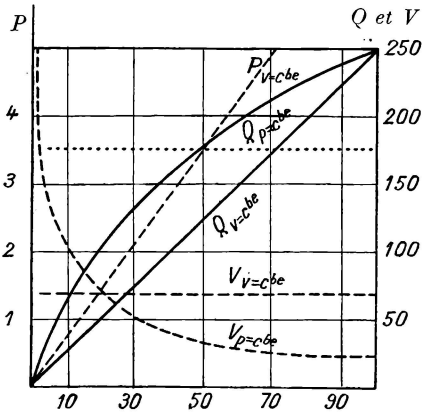


Fig. XV-1. — Débits de filtrage à pression constante (courbes en pointillés) ou à volume constant (courbes en traits pleins) pour un filtre-presse d'après des considérations théoriques.

V : débit du liquide (l/m²/mn).
Q : quantité de liquide filtré depuis le début de l'opération (en litres).
P : pression.
En abscisse sont portés les temps (en minutes).

De plus : 1° la compressibilité du gâteau modifie assez sensiblement les deux courbes, surtout celle à vitesse constante, qui devient à son tour parabolique en restant toujours au-dessous de l'autre.

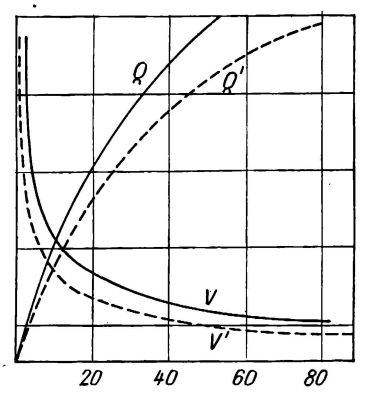


Fig. XV-2.
Mêmes courbes que celles de la figure 1 mais établies expérimentalement.
Q et V à pression constante 3,5 kg/cm².
Q' et V' à pression $P^{1-s} = 3{,}3$ kg/cm².

2° En travaillant à pression constante, on obtient au début des vitesses excessives et des jus troubles qu'il faut reprendre (à moins de faire un compromis entre les deux méthodes et de réduire, à ce moment, la vitesse par une vanne).

En conclusion, le mieux est d'installer deux batteries de filtres-presses dont l'une est en nettoyage pendant que l'autre est en travail.

De plus, l'auteur de l'article préconise le système qu'il nomme système de la double conduite, une de grand diamètre pour aller de la pompe aux filtres, une plus petite entre la soupape de décharge et les filtres ; c'est celle-ci qui est utilisée pour le début de la filtration, l'autre restant fermée le temps voulu, et l'on propose même de rendre automatique et progressif le passage de l'une à l'autre.

On trouvera aussi, dans la publication citée, un diagramme extrait d'une revue étrangère résumant des essais pratiques effectués par Smolenski.

Ce serait sortir du cadre que nous nous sommes tracé que de développer davantage ces théories : il importe seulement d'en avoir une idée générale et de savoir où se procurer les documents.

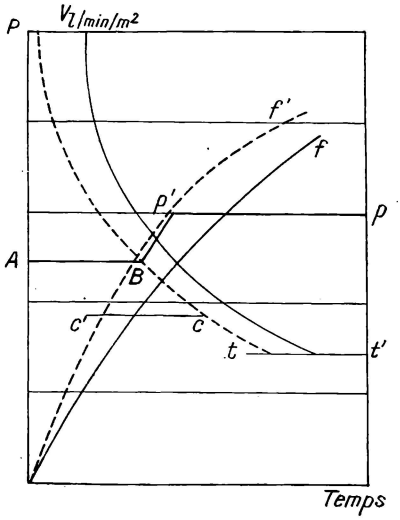


FIG. XV-3. — Diagramme de Smolenski.

Retenons simplement du résumé ci-dessus que, dans la filtration des jus sucrés chargés de carbonate de chaux à raison de 5 % environ, les pressions pratiques sont de 3 à 5 kg, et qu'il faut une heure à une heure et demie pour remplir un filtre-presse, l'épaisseur du gâteau étant de quelques centimètres.

Dans la filtration de l'acide phosphorique contenant environ 10 % de sulfate de chaux, le vide ne dépasse pas 60 cm Hg et l'épaisseur du gâteau atteint 10 cm ; on épuise le jus en moins d'une minute, mais on est contraint de laver plusieurs fois le gâteau pour extraire à peu près la totalité de l'acide adhérent aux particules : ainsi fait-on plusieurs filtrages. Ces chiffres ne sont d'ailleurs, à beaucoup près, pas fixes, car la forme de cristallisation du sulfate est d'une très grosse importance.

Divers. — Rappelons l'observation qui a conduit à l'emploi de diatomites ou de kieselguhr mélangés aux jus troubles, ces corps étant reconnus des auxiliaires de filtration.

Les nouvelles fibres synthétiques, Vinyon et Rhovyl (éviter les alcalis) ont permis de résoudre des problèmes précédemment insolubles.

CHAPITRE XVI

SÉCHOIRS

A. — CALCUL D'UN SÉCHOIR

Les données du problème sont : sécher, par heure, P kg de matière contenant h % d'humidité avec parfois la condition que la température ne doit pas dépasser t.

Il faut connaître : 1° la chaleur spécifique c de la matière. Souvent on est réduit à l'apprécier en se rappelant que le maximum de c est celle de l'eau égale à 1 ;

2° le temps de séchage, qui exige un essai. C'est une notion analogue à la vitesse de réaction, une sorte de vitesse de séchage qui dépend de l'état où l'eau se trouve dans la matière (occlusion, composition de l'état physique du mélange, épaisseur de la couche, etc...) ;

3° le degré hygrométrique moyen de l'air dans la région. Il faut noter que ce degré dépasse rarement 70 %, sauf dans les climats tropicaux.

Le calcul est double, calorifique et volumétrique.

Tout d'abord, il faut emporter hP kg d'eau par heure. L'air, entrant à une température t_0 dans la chambre de chauffe (moy. de la région), en sort à t_1, autant que possible complètement saturé, c'est-à-dire qu'il emporte une quantité d'eau déterminée, les tables donnant les coefficients de saturation. En gros, l'air saturé à t°C peut contenir t g de vapeur d'eau par mètre cube (1). S'il était saturé à t_0, à t_1 il a pris dans le séchoir $(t_1 - t_0)$ g/m³ et il en faut un volume V (en mètres cubes) tel que :

$$V(t_1 - t_0) = hP \times 1\,000.$$

Pour sortir à t_1 du séchoir, il faut passer à $t'_0 > t_0$ de l'organe de chauffe à la chambre de séchage proprement dite. Il faut que t_1 soit faible parce que la quantité de chaleur emportée, donc perdue, par la matière sortante est proportionnelle à t_1. On procède par tâtonnements, quand rien n'est imposé par la nature de la matière.

(1) Il s'agit là de la coïncidence approximative que l'on remarquera, dans les tables de saturation, entre la température de l'air en degrés centigrades et le nombre de grammes de vapeur d'eau au mètre cube, depuis 10 à 15°C jusqu'à 40°C et même 50°C.

La différence $(t_1 - t'_0)$ est nécessaire parce que les kilocalories $V \cdot 0{,}305$ $(t_1 - t'_0)$ (dans laquelle 0,305 est la chaleur spécifique du mètre cube d'air) servent : 1° à échauffer la matière ; 2° à compenser les pertes par rayonnement et convection des parois. On a donc :

$$V \times 0{,}305\,(t_1 - t'_0) = Pc(t_1 - t_0) + SK(t_m - t_0)\,;$$

t_m étant la température moyenne du séchoir, t_0 la température ambiante, P et c ce que nous avons dit plus haut, S la surface latérale du séchoir et K un coefficient qui est environ 5 pour un séchoir en tôle, 1,5 à 2 en maçonnerie réfractaire, 2 en bois, etc.

Le nombre total de kilocalories nécessaires (et nous abordons là le calcul calorifique) sera :

$$V \times 0{,}305\,(t_1 - t_0)$$

comprenant les kilocalories perdues ci-dessus et les kilocalories $V \times 0{,}305$ $(t'_0 - t_0)$ utilisées pour vaporiser l'eau dont le nombre est hPL, où $L = 606{,}5 + 0{,}305\,t$.

Plus V sera grand, plus $t_1 - t_0$ sera petit, donc aussi $t'_0 - t_0$, et les pertes seront faibles ; mais la puissance du ventilateur sera élevée. On pourrait arriver, avec un V suffisant, à sécher sans foyer, l'air ambiant n'étant jamais tout à fait saturé.

B. — DIMENSIONS DES SÉCHOIRS

C'est un problème analogue aux précédents : il faut choisir entre un séchoir large et court et un autre étroit et long. On s'en rend surtout compte pour les séchoirs-tambours, dont on peut faire varier le diamètre et la longueur au moment où l'on en établit le projet.

Dans ces engins, le rendement est surtout conditionné :

1° par la chaleur emportée tant par les gaz résiduaires que par la matière finie ;

2° par les déperditions des parois.

Pour ces dernières, leur surface étant proportionnelle à DL, il est indifférent de modifier l'un ou l'autre des facteurs tant que le produit reste constant.

Si la circulation est méthodique, les matières sont forcément assez chaudes, puisqu'elles sortent à l'extrémité par où pénètrent les gaz chauds, et c'est l'inverse pour les gaz. Si la circulation est antiméthodique, solides et gaz sortent à la température d'évacuation de ces derniers qui est relativement basse, mais toujours plus élevée que dans la première disposition. Appelons ces diverses températures t_{mm}, t_{mg}, t_{am} et t_{ag}, suivant une symbolisation facile à comprendre (1).

Il faut que t_{ag} soit suffisant pour que les matières, qui sont un peu

(1) Le premier indice rappelle la circulation méthodique ou antiméthodique. Le deuxième indique que l'on considère les matières ou les gaz.

plus froides ($t_{am} < t_{ag}$), cèdent encore de l'eau à l'air dans la dernière section du tube, sans quoi l'on risquerait que de la vapeur d'eau (de l'air qui sort humide) se condense sur la matière et la remouille : c'est pourquoi on ne peut exagérer la longueur du séchoir qu'il faut développer, s'il y a lieu, plutôt en diamètre.

Les diagrammes représentatifs des deux systèmes sont ceux de la figure 1 (voir par exemple Hausbrand).

Dans chacun des milieux en contact, l'équation de Fourier s'applique avec la condition de raccordement sur la surface commune. Son intégrale est de la forme $t = e^{-A\tau f(r)}$ et le raccordement exige que l'exponentielle soit de la même forme en τ dans les deux milieux et par suite en z puisque :

$$z = V\tau.$$

Les températures T_{mg} et T_{ag} étant pratiquement les mêmes (celle de sortie du foyer, ou du fluide chauffant s'il s'agit de tubes de vapeur), en représentant par les T le côté le plus chaud, et d'autre part t_{ag} devant être un peu plus grand que t_{mg}, on voit que la température moyenne, dans une section droite, est à peu près constante dans le cas de l'équi-courant et décroissante dans celui du contre-courant pour être à peu près la même, à la fin, dans les deux cas. Les pertes des parois, à peu près proportionnelles à cette température moyenne, sont donc moindres avec la circulation antiméthodique.

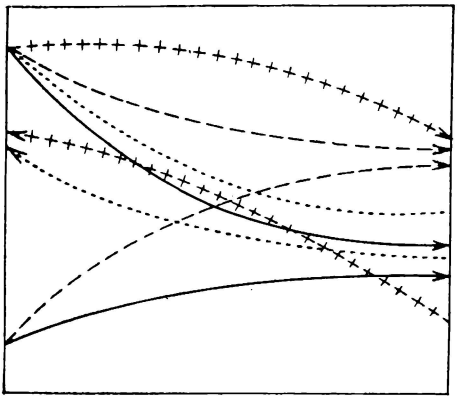


FIG. XVI-1. — Courbes de Hausbrand.

Deux fluides circulent de part et d'autre d'une paroi, leurs températures varient comme les ordonnées. En abscisses, distances z parcourues (ou temps τ). L'un des fluides peut être remplacé par un flux de particules solides.

Traits pleins et interrompus : courants méthodiques.

Traits mixtes et pointillés : courants antiméthodiques.

L'écart de température moyen entre solide et gaz, écart qui provoque l'échange des calories, est donné, pour la disposition antiméthodique, par l'expression (Log étant le symbole des logarithmes népériens) :

$$\frac{(T_{ag} - t_{am}) - (t_{og} - T_{am})}{\text{Log}\,\dfrac{T_{ag} - t_{am}}{t_{ag} - T_{am}}},$$

et, pour la disposition méthodique, par :

$$\frac{(T_{mg} - T_{mm}) - (t_{mg} - t_{mm})}{\text{Log}\,\dfrac{T_{mg} - T_{mm}}{t_{mg} - t_{mm}}}.$$

Dans cette deuxième formule, $t_{mg} - t_{mm}$ peut être — et est en fait — très réduit. Le logarithme sera donc très grand, l'écart moyen faible ; l'appareil devra être plus long.

Cherchons maintenant les températures moyennes : elles seront $t_g - 1/2$ écart moyen et, pour un même t_g, cette température moyenne sera moins élevée avec un grand écart moyen, c'est-à-dire pour la circulation antiméthodique.

Quoique les appareils à circulation méthodique soient un peu plus grands, ils sont d'exploitation plus économique et sont généralement préférés sauf cas particuliers (matières solides craignant le contact de l'air très chaud, même à l'état humide, bois par exemple qui risquent de se craqueler, ou certains engrais qui se mottent).

La raison de cette économie réside dans la possibilité de les utiliser avec un $T_{mg} < T_{ag}$. Elle exige un débit de gaz chaud plus grand pour un même nombre de calories échangées, et par suite un ventilateur plus puissant ; en revanche, le foyer producteur de chaleur n'a pas besoin d'être aussi poussé (ou, si l'on chauffe à la vapeur, la pression peut ne pas être aussi élevée) et cela compense largement l'excès de puissance du ventilateur (1).

Dans bien des cas, ce qui ne peut être modifié, c'est la température de la matière à l'entrée, égale à l'ambiance, ainsi que la température des gaz, le poids de la matière et la variation d'humidité.

La principale perte de chaleur provient des gaz sortants ; or ceux-ci sont plus chauds dans la disposition antiméthodique. Les pertes par les parois sont très faibles si l'on peut calorifuger. Il y a bien aussi la perte par les matières expulsées, mais l'importance en est moindre : pour une variation d'humidité de 10 % il faut environ 2,5 m³ de gaz par kilogramme de matière et, avec des chaleurs spécifiques comparables, on voit tout de suite la proportion des pertes.

Quant aux pertes de charge, elles sont proportionnelles à V^2L ou à $\frac{L}{D^2}$. Si l'on s'est fixé LD, surface par où la chaleur se perd, par exemple $LD = M$, les pertes de charge seront proportionnelles à $\frac{M}{D^3}$ et seront d'autant plus petites que l'appareil sera plus large et court ; en réalité il faut tenir compte de ce que, si la matière n'est pas finement pulvérulente, l'eau doit cheminer du centre des grains vers leur surface avant de s'évaporer ; or ce cheminement n'est pas instantané, mais dépend d'une vitesse de diffusion très variable.

(1) On peut choisir, sur le diagramme, le groupe des deux courbes en traits pleins ou celui en éléments : c'est une question de débit ventilateur. On peut aussi abaisser les T_{mg}, on ne peut pas abaisser les T_{ag} parce qu'ils doivent rester supérieurs aux t_{am}, sans quoi il n'y aurait plus d'échange de chaleur.

C. — PROCÉDÉS PHYSIQUES SPÉCIAUX DE SÉCHAGE

Dans la généralité des cas, on sèche par un courant d'air chaud, celui-ci pouvant résulter simplement des phénomènes de convection; mais on a mis au point, pour des cas spéciaux, des méthodes plus particulières de chauffage du corps à sécher.

1° Citons d'abord le chauffage par rayonnements infra-rouges, particulièrement pour les peintures, l'encollage ou l'engobage de surfaces (papiers, textiles, céramique) et analogues. Parfois aussi on les emploie comme auxiliaires de la convection (voir l'*Industrie Chimique* de 1948, p. 191, Déribéré). Il semble que le cheminement de l'humidité en doive être amélioré, les risques de fissures diminués [par exemple pour les réfractaires (*I. E. C.*, janvier 1950), bien que cette allégation de Yarham soit contestée]. On l'a appliqué aussi à des tablettes pharmaceutiques.

2° Bien que sensiblement différent, le séchage par haute fréquence est analogue, mais s'applique à des matériaux plus épais (Le Bihan-*Chimie et Industrie*, p. 435, 1949, Jellinek, *I. E. C.*, 852, 1949 et Keanes, *I. E. C.*, 1686, 1949.) La céramique, le caoutchouc peuvent être séchés ainsi avec des gains de temps énormes (2 mn au lieu de 45 pour la laine, 6 mn au lieu de 40 pour la viscose à 270°C ou 245°C avec une vitesse de 1 300 m/mn).

3° On peut encore utiliser la sublimation de — 20 à — 30°C, par exemple (Schwartz, *I. E. C.*, 2033, 1948) dans l'industrie alimentaire (fruits, café). Voir à l'article précité un schéma d'usine-pilote.

CHAPITRE XVII

PROBLÈMES PRATIQUES POSÉS PAR LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE

A. — DIMENSIONS DES APPAREILS

Il s'agit ici de la catalyse de contact, action d'un catalyseur solide sur un courant gazeux ou liquide dans le but de provoquer une réaction ou tout au moins d'obtenir qu'elle se produise à une vitesse industriellement acceptable, dans des conditions raisonnables de température et de pression.

Cette notion de vitesse prête d'ailleurs à des confusions regrettables. Si l'on parle à un industriel de vitesse dans un appareil de catalyse, il y a de fortes chances pour qu'il pense aussitôt au temps que dure la réaction. Or c'est là, pour les chimistes, la durée du contact ; pour eux, la vitesse, ou plutôt le coefficient de vitesse, est autre chose : c'est par exemple, dans le cas simple d'un seul corps qui se décompose, la constante :

$$k = \frac{1}{c}\frac{dc}{dt},$$

c étant la concentration. Nous ne rappellerons pas les définitions plus générales que l'on trouve dans les traités théoriques, mais, pour nous en tenir à l'exemple choisi, nous ajouterons que, si l'on tient compte de l'existence de deux réactions inverses autour de l'équilibre, il y a presque toujours deux coefficients de vitesse, k_1 et k_2, avec :

$$\frac{dc}{dt} = k_1(c_0 - c) - k_2 c,$$

et, pour le rapport k_1/k_2, la valeur K constante d'équilibre (puisqu'alors : $\frac{dc}{dt} = 0$) (1).

(1) Il est bien entendu que C_0 désigne la concentration initiale. Au début de la réaction, c étant petit, et aussi à faible température, k_2 étant en général faible dans ce cas, le

Ce cas, très particulier, est celui des réactions unimoléculaires opposées, d'un très grand intérêt pour la pratique industrielle où l'on opère souvent avec un excès important d'un constituant. Or, si les théories actuelles n'admettent pas l'existence des réactions unimoléculaires (1), elles montrent que, dans ce cas, beaucoup de réactions se comportent comme si elles l'étaient ou comme étant du premier ordre (terminologie moderne).

Précisons bien que l'on doit toujours vérifier que ces conditions sont réalisées, du moins de façon satisfaisante.

Nous chercherons à résoudre le problème pratique suivant : faut-il traverser la masse du catalyseur en série ou étaler le débit gazeux, chaque filet ne rencontrant qu'une partie du catalyseur?

Cet énoncé est d'ailleurs un peu paradoxal dans sa forme trop absolue : on ne peut concevoir en effet que les énormes débits gazeux de la pratique s'écoulent par un tube capillaire unique, ni que la masse catalytique se présente sous la forme d'un mince cordon d'une longueur démesurée. Il y aura toujours une infinité de filets gazeux traversant en parallèle une épaisseur relativement importante de masse dont les grains agiront en série. Il s'agit de savoir s'il y a lieu, dans chaque cas particulier, d'accroître plutôt l'étalement du gaz en parallèle ou l'épaisseur du solide à traverser ; la conclusion, tirée de la cinétique chimique, devra être mise en balance avec des considérations d'un autre ordre qui ne sont pas non plus à perdre de vue.

Pour faciliter le raisonnement, nous supposerons tout d'abord que l'épaisseur de la masse à traverser est réalisée en un seul parcours alors que, le plus souvent, elle est la somme de plusieurs couches partielles séparées par des intervalles. Pour atteindre un résultat plus général, nous appellerons cette épaisseur $n_s E$, la vitesse étant V_s. Nous supposerons ensuite qu'on sépare le courant gazeux en p courants élémentaires de vitesse V_p, ce qui sera le développement en parallèle de la première combinaison, supposée représenter la série pure.

Dans la première de ces dispositions, le catalyseur est réparti sur une surface S_s et son cube est $n_s E S_s$; dans l'autre, ce sera $p n_p E S_p$, sous les deux conditions, pour comparer des choses comparables, d'abord que les cubes de catalyseur soient identiques :

$$n_s E S_s = p n_p E S_p \qquad \text{ou} \qquad \frac{S_s}{S_p} = \frac{P n_p}{n_s},$$

ensuite que le débit de gaz total soit le même dans les deux cas :

$$V_s S_s = p V_p S_p.$$

second terme peut être négligé. La connaissance des k serait très utile pour la fixation pratique des dimensions, mais leur détermination directe est impossible et les calculs à partir de K et des équations de rendement en fonction de K et d'un k sont aléatoires et reposent sur des mesures trop rares.

(1) On les considère comme très rares.

En divisant membre à membre :

$$\frac{n_s E}{V_s} = \frac{n_p E}{V_p},$$

ce qui exprime exactement l'égalité de la durée de contact et par conséquent l'équivalence chimique des deux dispositions.

Mais ce point de vue n'est pas le seul auquel il faille se placer pour résoudre le problème : dans la disposition en série, il ne faut pas oublier l'accroissement rapide de la résistance au mouvement des gaz, résistance qui se traduit par une consommation d'énergie aux ventilateurs Roots assurant la propulsion. Les résistances de ce genre sont, en gros, proportionnelles au carré de la vitesse et à la longueur de l'obstacle ; les demandes d'énergie seront donc de la forme :

$$R_p = m \frac{V^2}{p^2} n_p E \qquad \text{et} \qquad R_s = m V^2 n_s E$$

dont le rapport est :

$$R_s / R_p = \frac{p^2 n_s}{n_p},$$

c'est-à-dire p^3, tout au moins quand on suppose que les vitesses sont V et pV [le raisonnement est un peu plus compliqué dans le cas général, mais aboutit à $\left(\frac{n_s}{n_p}\right)^3$, ce qui entraîne les mêmes conséquences].

Cette croissance comme le cube de p limite l'emploi de la disposition en série.

Ce n'est d'ailleurs pas tout.

Le fractionnement en plusieurs étapes est rendu nécessaire par l'effet défavorable de l'élévation de température, due au caractère très exothermique des réactions. Plus T croît, plus la réaction inverse (décomposition du produit fabriqué) devient rapide ; en même temps, il arrive souvent que le coefficient k_1 de la réaction de formation décroisse (par suite de l'utilisation d'une température initiale très voisine de celle où k_1 est maximum).

Ainsi donc on utilise toujours non des couches d'épaisseur $n_s E$ ou $n_p E$, mais des successions de couches d'épaisseur E en nombre n_s ou n_p. Cette disposition se justifie par plusieurs motifs : d'abord il faut de temps en temps remuer la masse (probablement parce que les grains ne travaillent que par une partie de leur surface, celle qui est heurtée par les filets gazeux, tandis que celle qui est baignée par le sillage et, *a fortiori*, celles qui sont en contact avec d'autres grains, se reposent et se régénèrent si elles ont précédemment travaillé). Remuer des couches trop épaisses

serait difficile à exécuter convenablement. D'autre part, en sortant de chaque couche élémentaire, les gaz subissent une dilatation suivie d'une compression, lesquelles déterminent un brassage utile (au prix d'un accroissement des pertes de charge suivant le principe de Borda).

Autre avantage de cette disposition : quand un courant d'air fluide visqueux aborde un obstacle, la mécanique des fluides enseigne que la formation de la couche-limite n'est pas immédiate (tout au moins si l'obstacle n'est pas de forme trop arrondie). Celle-ci est d'épaisseur nulle au point d'impact et, si cette épaisseur croît rapidement pour atteindre sa valeur normale, le phénomène n'est tout de même pas instantané ; il existe un petit parcours à couche-limite très faible, ce qui favorise évidemment le contact. Comme la viscosité des gaz croît avec la température, il est évident que les phénomènes étudiés ici concernent des fluides très visqueux.

Cette faiblesse de la couche-limite est confirmée par des observations très nettes, relatives aux échanges thermiques entre paroi chaude et fluide ; ceux-ci sont beaucoup plus rapides dans cette zone anormale, parce que des particules plus nombreuses viennent en contact avec les points chauds et qu'elles se mélangent plus rapidement à celles qui échappent au contact. Dans le phénomène chimique, qui est accompagné d'un phénomène thermique très intense, la même explication est valable. Et même, on peut se demander si les dispositifs actuellement d'usage courant ont suffisamment fait état de cette particularité des mouvements gazeux au voisinage des obstacles.

Enfin une troisième considération doit entrer en ligne de compte, celle du dégagement de chaleur.

En réalité on ne peut, en raison du caractère exothermique des réactions, opérer à température constante que si chaque couche de catalyseur est assez épaisse pour permettre d'y noyer un faisceau tubulaire refroidisseur, absorbant la chaleur au fur et à mesure de son dégagement.

On a opéré ainsi dans les débuts du procédé de contact ; mais ce dispositif conduit à perdre la chaleur ainsi dissipée, alors que les nécessités de la concurrence obligent à ne rien perdre, pas même des calories (1). D'où la condition d'un premier refroidissement des gaz, aussi intense que possible, avec utilisation de cette chaleur pour produire, par exemple, de la vapeur (cela n'est possible qu'au début du circuit, là où la température de départ est assez élevée), et ensuite réchauffer, aux dépens des gaz sortant, les gaz entrant dans le convertisseur.

Il suffit alors de parvenir au seuil de température où la réaction s'amorce, seuil relativement peu élevé en général. De pareils échangeurs de chaleur, entre gaz et gaz à températures assez voisines, exigent des

(1) Il vient cependant de paraître un nouveau procédé américain, utilisant des injections d'air : la chaleur est encore perdue, mais les frais de premier établissement sont très diminués.

développements de surface impossibles à noyer dans le catalyseur, d'où les appareils à multiple effet.

Première phase : catalyse partielle avec élévation de température assez limitée pour qu'on puisse assimiler le phénomène à celui qui se produirait à température constante ; ensuite, échange avec les gaz entrant. Température ramenée au seuil.

Deuxième phase : même processus, et ainsi de suite jusqu'à épuisement.

Si l'on essaie de mettre le phénomène ainsi conduit en équation, en posant $r = \sqrt{p}$ et $S = a^2$ (en supposant les plateaux de catalyse carrés, ce qui, par rapport à des plateaux circulaires, ne diffère que d'un facteur constant), en supposant en outre qu'il y ait n effets, et en appelant enfin i l'intervalle entre deux plateaux, on aura, pour la surface extérieure du convertisseur dans la disposition en série :

$$4a[(n_s + 1)i + n_s E]$$

et, pour celle en parallèle, à condition de négliger les surfaces terminales de la tour ou de la chambre de catalyse (si celle-ci est horizontale) :

$$4\frac{a}{r}\, p[(n_p + 1)i + n_p E].$$

Dans la mesure où l'unité peut être négligée devant le nombre n, ce qui est au moins admissible tant qu'on cherche seulement à voir dans quel sens les variations ont lieu, ces formules se réduisent à :

$$4an_s(E + i) \qquad \text{et} \qquad 4\frac{a}{r}\, pn_p(E + i),$$

ou, en tenant compte de ce que :

$$n_p = \frac{n_s}{p},$$

à :

$$4an(E + i) \qquad \text{et} \qquad 4\frac{an}{r}\,(E + i).$$

Les pertes de chaleur sont r fois plus faibles pour la disposition en parallèle ; la considération des échanges thermiques limite donc la possibilité de l'extension en parallèle qui pourrait conduire à de trop fortes variations de température.

Remarquons encore que, dans les appareils modernes, les parois sont calorifugées ; la perte qu'elles provoquent est donc très faible et la limitation des températures provient uniquement des échangeurs inter-

calés entre les effets. Mais, pour ne pas augmenter par trop les pertes de charge, il faut éviter d'abuser des variations de vitesse du courant gazeux ; or, pour ces échangeurs, il y a une vitesse optimum. En effet, les coefficients de transmission de la chaleur sont (en gros) directement proportionnels à $\sqrt{V}$ et les surfaces d'échange, par un raisonnement identique à celui du paragraphe précédent sur les surfaces de parois, le sont également. Il en résulte qu'en fin de compte l'activité d'échange est proportionnelle à V. Les échangeurs doivent donc être plus grands pour la disposition en parallèle, ce qui désavantage cette disposition et empêche d'aller trop loin dans cette voie malgré les avantages, au point de vue puissance des ventilateurs nécessaires.

Dans la pratique, les divers constructeurs modernes sont parvenus à une norme à peu près uniforme : ils s'arrêtent à des dispositifs qui consomment de 80 à 120 ch pour des productions oscillant entre 30 et 50 t/j de H_2SO_4. C'est à peu près 40 fois ce qui est nécessaire pour des chambres de plomb ; on ne peut donc guère aller plus loin dans cette voie. La durée du contact, dans ces conditions, est d'environ 3″ (épaisseur totalisée des couches environ 1,00).

Pour cette réaction, on a pu tracer les courbes de k_1 et k_2 : l'une présente un maximum pour $T = 535°C$; l'autre, peu sensible jusqu'à 600°C, s'élève ensuite exponentiellement.

B. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CATALYSE DE SO_2.

On possède de nombreuses données sur la catalyse par le platine (travaux de Knietsch et de Bodenstein). Salsas Serra avait essayé d'en déduire certains chiffres applicables au vanadium. Colette et Sheepers ont entrepris des mesures que l'on trouvera dans *Chimie et Industrie* de mars 1950.

L'équation théorique bien connue (voir Bodenstein) :

$$K_p = \frac{[p_{SO_2}]^2[p_{O_2}]}{[p_{SO_3}]^2},$$

a été transformée par Salsas Serra qui prend :

$$k_p = \frac{1}{\sqrt{K_p}},$$

en :

$$k_p = \frac{\rho}{1-\rho}\sqrt{\frac{100-a\rho}{b-a\rho}}, \qquad (1)$$

ρ étant le coefficient de rendement $\frac{x}{a}$ (où x et a sont les pourcentages de SO_2 transformé et initial, b celui de O_2).

Dans un appareil de laboratoire, les chercheurs cités ont procédé à des mesures, afin de tirer de k_p les coefficients, beaucoup plus intéressants pour la pratique, de l'autre équation bien connue :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2(b - x) - k_2x^2, \qquad (1')$$

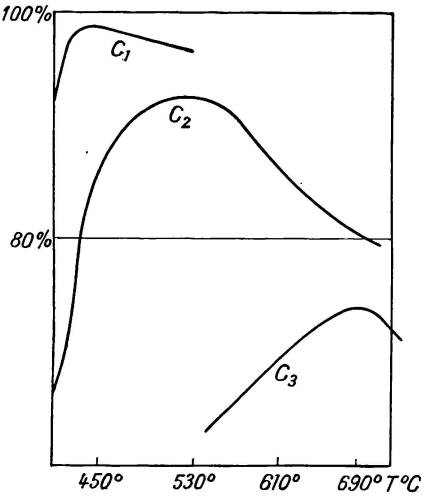


FIG. XVII-1. — Courbes de rendements du contact au vanadium de $SO_2 + O$.

C_1 avec temps de contact normal ; C_2 avec temps réduit à 0,845 ; C_3 action de la porcelaine seule (terme correctif).

qui équivaut à $\left(\text{lorsque l'équilibre est atteint } \frac{dx}{dt} = 0\right)$:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\rho^2}{(1 - \rho)^2} \frac{1}{b - a\rho}. \qquad (2)$$

Knietsch permet d'obtenir k_p (il suffit d'utiliser ses résultats expérimentaux) d'où ρ par (1) et par suite $\frac{k_1}{k_2}$.

En admettant que $b - x$, qui varie très peu par rapport à $a - x$, soit constant, on peut intégrer l'équation (1') et, pour une échelle du temps t bien choisie et en écrivant K à la place de $\frac{k_1(b - x)}{k_2}$:

$$\frac{k_2}{K^{1/2}} = \text{Log } \frac{a - (1 - K^{1/2})x}{a - (1 + K^{1/2})x}. \qquad (3)$$

Par expérience, on trace la courbe des rendements d'un catalyseur à débit constant, d'où ρ, d'où x, d'où $K^{1/2}$ et d'où, au moyen de (3), k_2 et enfin k_1.

Le tableau I donne un extrait du tableau de ces expérimentateurs.

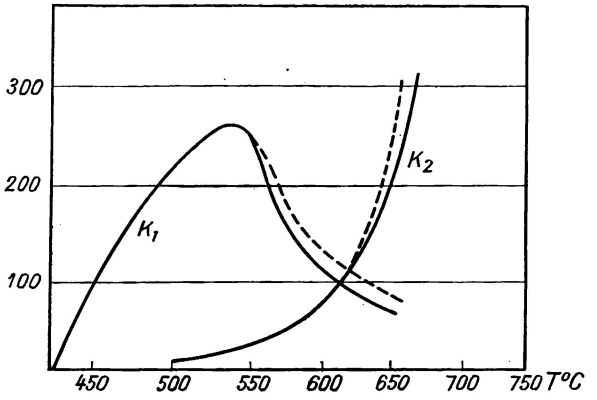


FIG. XVII-2. — Variations de k_1 et k_2 pour le contact au vanadium $SO_2 + O$ avec la température (en élément, correction faite d'après les résultats avec porcelaine seule).

D'autre part :

$$t = \frac{K^{1/2}}{ak_2} \operatorname{Log} \frac{a - (1 - K^{1/2})x}{a - (1 + K^{1/2})x}, \qquad (4)$$

où le Log semble indépendant du catalyseur. Ils ont aussi obtenu un autre tableau II qui permet de se rendre compte de l'effet de la dilution (1).

On peut se reporter aussi aux figures 1 et 2.

TABLEAU I

T	k_p(2)	$k_2 10^3$	$k_1 10^3$
425	68	0,0062	8,15
450	181	0,2264	75,7
500	69,9	4,13	204
550	29,4	26,6	246
600	14,2	57	117,6

TABLEAU II

a	b	Log(3)	t	t_c
3,5	10,5	0,301	7,77	7,77
3	12	0,385	10,29	12
2,5	13,5	0,368	10,65	14,19
	pour $T = 450$		$SO_2 = 7\%$	

(1) On remarquera que l'hypothèse faite au début du présent chapitre, assimilant ces réactions à des réactions monomoléculaires, est justifiée par ces expériences dans lesquelles k_2 est toujours très petit par rapport à k_1, tout au moins dans un assez grand intervalle de température.

(2) Calculé d'après Knietsch (formule 1).

(3) Logarithme du rapport de la formule (4).

C. — REMARQUE GÉNÉRALE SUR LES THÉORIES DE LA CATALYSE

Étant bien précisé que l'effet catalytique ne peut agir que sur la vitesse de réaction ou sur le seuil à partir duquel celle-ci devient possible, on admet qu'il résulte d'une certaine énergie d'activation qui se produit au moment des chocs moléculaires. La première condition est donc qu'il y ait choc ; or ceux-ci sont évidemment fonction du nombre des molécules en présence, pour autant que celles-ci ne se cachent pas les unes les autres (auquel cas il ne faudra compter que les molécules en surface, et l'action sera proportionnelle à l'étendue des taches actives affleurant sur le support). De ce fait, on comprend qu'intervienne le calcul des probabilités qui permet de prévoir le nombre de chocs auxquels on peut s'attendre dans des conditions déterminées : c'est ainsi que s'introduisent les fonctions exponentielles, expressions bien connues des probabilités.

D'autre part, on a cru remarquer (Thiele dans *I. E. C.*, p. 916, 1939) que, jusqu'à une certaine dimension des particules, le phénomène était proportionnel aux quantités en présence et, au delà, aux surfaces, et que la valeur critique était déterminée par un nombre sans dimension (ce nombre s'exprimerait par le produit du module X par la racine carrée du quotient c/rk, c étant l'activité unitaire de la surface des pores, r le rayon de ceux-ci, k le coefficient de diffusivité, produit dont la valeur limite égale à 1 précise la limite d'application des deux formules).

Nous avons vu que la catalyse s'effectue très souvent sous des pressions élevées ; alors interviennent des conditions de solidité des appareils difficiles à réaliser. Dans les catalyseurs à tubes, si fréquents (voir chapitre IX), l'effet de la pression est plus grand sur la paroi intérieure ; il arrive parfois que, la limite d'élasticité étant dépassée, le métal acquière une sorte de plasticité ; les tensions se répartissent alors et une partie des surtensions est absorbée par les couches extérieures : c'est le phénomène que l'on nomme « autofrettage ».

Plusieurs formules ont été établies pour déterminer la résistance des tubes à la pression intérieure P. On peut d'abord poser en principe qu'il n'y a pas de fissuration à craindre tant que celle-ci ne dépasse pas :

$$\frac{r^2 - r^2}{r^2 + r_e^2} T,$$

T étant la limite élastique sous l'effet d'une tension et les r les rayons.

Si d'autre part on tient compte de la contraction latérale provoquée par la même pression intérieure, laquelle dépend du coefficient de Poisson, voisin de 1/4, la limite est :

$$P < \frac{4(r_i^2 - r_e^2)}{5r^2 + 3r_e^2} T.$$

Dans le cas où le cisaillement intervient, il faut utiliser la formule :

$$P < \frac{r_i^2 - r_e^2}{2r_i^2} T.$$

Enfin, la considération de l'énergie de tension amène à :

$$P < \frac{2(r_i^2 - r_e^2)}{(10r_i^4 + 6r_e^4)^{1/2}} T.$$

A moins qu'une grande habitude pratique ne permette d'affirmer *a priori* l'inutilité de certaines vérifications, il sera toujours bon de s'assurer dans chaque cas particulier que les quatre formules sont satisfaites.

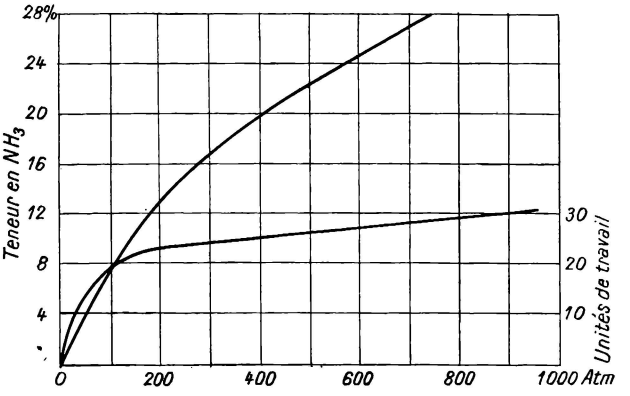


FIG. XVII-3. — Influence de la pression sur la catalyse hétérogène (courbe de l'ammoniaque).

Au surplus, jusqu'à 170-200 atm, il suffira le plus souvent de se servir des normes habituelles de chaudronnerie, dont la plus usuelle dérive de la formule théorique (e = épaisseur) :

$$P = \frac{Te}{r},$$

et qui figure dans les normes sous la forme :

$$P = \frac{Te}{r_i + 0{,}6e}.$$

Il convient aussi de tenir compte des phénomènes thermiques qui interviennent presque toujours dans les fabrications chimiques, soit que la réaction exige un apport de chaleur extérieur, soit que, étant exothermique, elle dégage des calories à évacuer au travers des parois du tube.

En tous cas l'élévation de température fait naître une force interne de compression. Si celle-ci prend naissance dans une région où la pression interne provoque des tensions, les efforts se trouvent diminués (cas de la chaleur se transmettant de l'intérieur vers l'extérieur). Dans le cas contraire, les efforts internes s'additionnent et parfois l'effet de la dilatation exige de notables accroissements d'épaisseur.

Komarewski et Riesz ont exposé dans le plus grand détail ces difficultés, d'ailleurs bien connues, dans le volume correspondant de la collection Weissberger.

Nous ne nous étendrons pas sur les convertisseurs à plateaux : en raison de leur forme, ils présentent de larges surfaces ; et comme les pressions en kg/cm², multipliées par ces surfaces, représenteraient des forces énormes, on ne les emploie guère dans la catalyse sous pression.

Rappelons seulement le problème de la fermeture des tubes et du calcul du nombre de spires des écrous devant absorber la pression.

Le rôle de la pression apparaît à la figure 3, relative à la synthèse de NH_3.

D. — INFLUENCE DES CATALYSEURS SUR L'ORDRE DES RÉACTIONS

Les deux formules rappelées en tête de ce chapitre :

$$\frac{dc}{dt} = kc_1^{\alpha}c_2^{\beta} \qquad k = Ke^{-\frac{m}{RT}},$$

amènent directement à admettre que le catalyseur agit sur K et m, mais aussi parfois sur l'ordre de la réaction. Bornons-nous au cas simple d'une décomposition : une théorie couramment admise veut que, M représentant les molécules normales et M^0 celles activées par les chocs moléculaires, c_m et c_{m0}, leurs concentrations respectives, on ait, sans catalyseur, les 3 équations :

$$M + M \longrightarrow M^0 + M \qquad (1)$$

$$M^0 \longrightarrow M' \qquad (2)$$

$$M^0 + M \longrightarrow M' + M \qquad (3)$$

d'où, pour les concentrations :

$$c_{m0} = \frac{k_1 c_m^2}{k_2 + k_3 c_m},$$

et, pour la vitesse de (3) :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_m^2}{k_2 + k_3 c_m}.$$

Par suite, la réaction sera d'un ordre intermédiaire entre 1 et 2, partant de 1, au début lorsque c_m est grand et tendant vers 2 lorsqu'il devient très faible (1).

En présence du catalyseur B, on a deux autres équations (celle n° 2 subsistant) :

$$M + B \longrightarrow M^0 + B \qquad (4)$$

$$M^0 + B \longrightarrow M' + B \qquad (5)$$

d'où :

$$k_1 c_m c_b = k_2 c_{m0} + k_5 c_{m0} c_b$$

et, pour la vitesse :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_2 k_4 c_m c_b}{k_2 + k_5 c_b}.$$

L'ordre varie encore entre 1 et 2 comme ci-dessus. Mais, si le taux du catalyseur est assez élevé (cas normal industriellement), k_2 est encore négligeable et la réaction catalysée est encore à ce point de vue, du premier ordre ; en fait l'ordre global est souvent ainsi très voisin de 1, ce qui conduit à des processus de réaction réglés par une loi logarithmique.

On aboutirait à des conclusions analogues, mais avec des raisonnements plus compliqués, pour les réactions de combinaison.

E. — CATALYSE ET CHALEUR DE RÉACTION

Le rôle des récupérateurs de chaleur dans la catalyse de l'acide sulfurique a déjà été signalé (chapitre IX, § II) ; il est primordial dans la concurrence que se livrent les divers procédés.

Beaucoup de progrès du même genre seraient à faire dans la fabrication de l'ammoniaque et de la cyanamide. Même pour des opérations de chimie organique, il y aurait des récupérations à envisager, par exemple est exothermique la réaction :

$$2\,CH_4 + 2\,NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2\,HCN + 6H_2O + 229\ \text{kcal.}$$

On a vu aussi au chapitre X des récupérations de chaleur dans le procédé Fischer-Tropsch.

(1) Pour c_m grand, k_2 est négligeable au dénominateur et la fraction tend vers $\frac{k_1 k_2}{k_3}$. Pour c_m négligeable, elle tend vers 0.

CHAPITRE XVIII

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LES CHAMBRES DE PLOMB

Il ne saurait être question de rechercher une théorie nouvelle de ces appareils ; mais, compte tenu de celles qui ont été avancées et qui ont entre elles bien des points communs, nous nous proposons d'établir quelques formules pouvant servir de guide, soit pour édifier un système de pareilles chambres, soit pour en modifier ou en agrandir d'existantes. C'est un point de vue intermédiaire entre l'empirisme absolu, trop souvent prôné, et des théories qui probablement ne seront jamais mises en pratique.

Quelle que soit, dans le détail, la façon dont se comportent ce que nous appellerons les NO, on peut admettre que, en gros, NO_i, au contact de O_2, devient NO_{j+i}, et au contact de SO_2 rétrograde en NO_i par une série de réactions réversibles ainsi que limitées. Plus exactement, un pourcentage de NO_i devient NO_{i+j} et un autre pourcentage de NO_{i+j} redevient NO_i, ces pourcentages variant suivant les températures (et peut-être les pressions, quoique celles-ci soient pratiquement constantes).

Le fluide, constitué par beaucoup d'azote mélangé dans une faible proportion de corps réagissant SO_2, O_2 et les NO, se déplace le long du système selon les lois de la mécanique des fluides. Chimiquement la présence de l'azote ne joue aucun rôle ; dynamiquement ce corps joue un rôle capital, car sans lui le débit serait X m³/s au début et presque 0 à la fin, tandis qu'il est presque constant en poids (non en volumes à cause des variations de température).

Précisons : avant les fours, il y a 20 % d'oxygène (air), après eux il n'y en a plus que 8 à 9 % si l'on brûle de la pyrite (on calcule facilement les pourcentages, assez peu différents avec le soufre ou la blende) tandis qu'il y a environ 10 % de SO_2 (en réalité 8 à 9 % avec la pyrite et 10 % avec le soufre) après la combustion.

Au Gay-Lussac, il n'y a plus que 4 à 5 % d'oxygène et des traces de

sulfureux (0,05 par exemple, les pourcentages des NO étant analogues). Le poids spécifique de l'air est (en appelant d_a et d_o, ceux de l'azote et de l'oxygène) $0{,}8\ d_a + 0{,}2\ d_o$, celui du mélange sortant $0{,}95\ d_a + 0{,}05\ d_o$; le rapport est :

$$\frac{0{,}95\ \frac{d_a}{d_o} + 0{,}05}{0{,}8\ \frac{d_a}{d_o} + 0{,}2} \qquad \text{et comme} \qquad \frac{d_a}{d_o} = \frac{7}{8}, \qquad \frac{0{,}89}{0{,}9} = 0{,}99.$$

On peut donc admettre que cette grandeur est pratiquement constante ; mais, entre 90°C (température moyenne d'entrée dans les chambres) et 40°C (température moyenne de sortie), il y a un intervalle de 50°C. Le poids spécifique de l'air varie de 1 à 1,181 environ, écart qui n'est plus négligeable. Peut-on appliquer les théories du mouvement des fluides en admettant que le volume spécifique varie de 1 à 0,84? Sans doute, pour autant qu'on utilise les équations différentielles de ce mouvement et que, si l'on cherche une intégrale première, analogue à l'équation de Bernouilli au moyen de la conservation de l'énergie, on tienne compte de ce que la masse à la fin n'est plus celle du début. Entre les deux, il y a eu des réactions et des condensations.

En fait, le calcul n'a rien de compliqué, mais il y a beaucoup de termes et, pour en tirer parti, il faut, comme l'a fait Bernouilli, faire abstraction de ceux qui varient peu (et qui ne sont pas forcément les mêmes que dans le cas envisagé par ce physicien).

Il ne semble pas douteux que l'on puisse négliger le frottement et la viscosité, le travail de la pesanteur (tout se passe à peu près dans un plan horizontal), celui des pressions, car la construction des chambres ne permet que des variations très faibles autour de la pression atmosphérique (ne pas oublier que la différence entre 2 mm de dépression et 2 mm de surpression est en réalité la même qu'entre 10,328 m et 10,332 m, de colonne d'eau, soit environ 4/10 000).

Si l'on envisage les chambres seules, il n'y a que la force vive qui varie, encore diminue-t-elle tout le long du système. On peut donc admettre que tout se réduit à un bilan thermique, la chaleur de réaction devant être dissipée par convection le long des parois.

Si l'on envisage l'ensemble fours, Glover, chambres et Gay-Lussac, il faut tenir compte de ce qui suit :

1° il y a presque toujours un ventilateur ;

2° il y a un certain travail de la pesanteur ;

3° les frottements dans les tours (et même dans les fours) ne sont plus négligeables.

Le problème est dès lors beaucoup plus complexe. Il est remarquable qu'on assiste à un refoulement général, aussi bien en cas d'arrêt du venti-

lateur qu'en cas de ralentissement des réactions (par exemple dès qu'il reste 1 à 2 % de SO_2 dans les gaz sortants).

Par conséquent, si l'on appelle Q_r la chaleur totale des réactions, Q_d la chaleur dissipée par les parois ou emportée par certains liquides (l'acide sortant du Glover par exemple et aussi les gaz qui s'échappent à 15 ou 20°C de plus qu'à l'entrée), $\mathfrak{C}_r$ le travail du ventilateur, l'équivalent énergétique $E(Q_r - Q_d) + \mathfrak{C}_r$ doit vaincre le travail résistant de la pesanteur augmenté des frottements.

Il ne faut pas demander à des théories de ce genre de permettre à l'imagination humaine l'invention de toutes pièces, en faisant abstraction de tout précédent ; c'est déjà beaucoup de pouvoir, partant d'un dispositif connu, en établir un autre assez analogue, mais non identique ni même homothétique.

L'auteur a assisté, à ses débuts, à l'extrapolation suivante : étant donné un système de chambres permettant de passer péniblement 18 t de pyrites par jour dans quatre fours réputés de 5 t, en construire un autre passant aisément 20 t. En somme, on visait à un rapport de 125 % environ. L'extrapolation a été faite très empiriquement et, si l'on est arrivé à certains moments, avec un cinquième four, à passer 25 t, ce n'a pas été sans peine. En tous cas, l'auteur du projet avait nettement dépassé le but.

Plus tard, il collaboré à la transformation d'un système passant 18 t en système de 27 t, par l'adjonction de fours supplémentaires, ce qui constituait exactement 50 % de majoration.

Dans aucun des deux cas, on ne pouvait procéder par homothétie, puisque les fours n'étaient pas modifiés et qu'on ne songeait pas à augmenter la hauteur des chambres.

Mais dans l'un comme dans l'autre on pouvait admettre que le coefficient de dissipation de la chaleur ne se modifierait pas entre le premier appareil et le second, au moins en tant qu'on l'utilise sous la forme de :

$$\mathrm{d}Q_d = K\,\mathrm{d}S(T_i - T_e)$$

(T_i et T_e, températures intérieure et extérieure et $\mathrm{d}S$ élément de surface, correspondant à une même T_i). Pour des formes géométriques assez simples, S est fonction simple de x, distance parcourue depuis l'entrée dans la première chambre jusqu'au point considéré. Si les chambres sont parallélipipédiques, on peut, sans trop d'erreur, considérer l'ensemble comme une chambre unique, abstraction faite des parois transversales (AB et CD, $A'B'$ et $C'D'$, etc. du plan représenté sur la figure 1), en majorant légèrement la hauteur et la largeur, pour rétablir la surface totale sur le parcours complet $X = X_1 + X_2 + \ldots$

Il est plus difficile d'expliciter la fonction :

$$T_i = f(x),$$

cependant on pouvait admettre que les courbes de température seraient analogues. Pour Q_r, qui était bien déterminé au total, une approximation du même genre pouvait permettre d'écrire :

$$(Q_r)_0 = g(x),$$

la forme de f et celle de g ayant une certaine analogie $(Q_r)_0$ désignant la chaleur de réaction dégagée de 0 à x.

Que penser de Q_r? Il était naturel de le prendre proportionnel à 1-1,125 dans le premier cas, 1-1,5 dans le deuxième.

Le travail de la pesanteur était facile à calculer, car il augmentait à peu près exactement dans les rapports ci-dessus.

Quant aux frottements, dans le second cas ils augmentaient dans la proportion du carré de la vitesse, soit assez exactement de 1 à 2,25

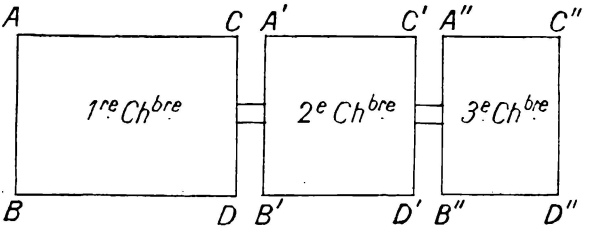


FIG. XVIII-1. — Schéma chambres de plomb.

(l'exposant 2 est approximatif, 2,15 serait peut-être plus juste) ; dans le premier cas, il était loisible de modifier quelque peu les tours, mais de toute façon la géométrie suffisait à donner la valeur de cette proportion.

Calcul numérique. — Première transformation citée. Le système préexistant était composé de trois chambres, mesurant 10 m de hauteur, 5,5 m de largeur, et respectivement 45, 25 et 10 m de longueur ; surfaces de déperdition (cuvettes déduites) au total 2 350 m². Le tableau des températures moyennes pour une ambiance, moyenne également, de 27°C, était (la colonne « calculé » sera expliquée plus loin) donné par le tableau I.

TABLEAU I

	Distance	x	T	Temp. amb.	Écart	
					lu	calculé
Première chambre tête	10 m	0,125 X	89	27	62	62_5
— — queue.....	40	0,5 X	70	—	43	42
Deuxième chambre tête	50	0,63 X	62	—	35	33
— — queue.....	65	0,8 X	49	—	22	19_5
Troisième chambre milieu.....	70	0,88 X	40	—	13	10_5

On peut représenter cela par la courbe du schéma (fig. 2) et répondant sensiblement à la formule :

$$T - 27 = 175\, e^{-\frac{1}{\sqrt{1-x}}}. \qquad (1)$$

Cette formule donne de bons résultats pour les températures de tête et présente une certaine logique, la décroissance de la réaction étant très probablement soumise à une loi exponentielle. En queue, il n'est plus question de réaction ; celle-ci ne dégage plus (ou presque plus) de chaleur, mais certaines condensations en dégagent longtemps encore, même dans les tuyaux de sortie et les Gay-Lussac, et tout ce qu'on doit envisager, c'est d'obtenir des résultats calculés inférieurs à la réalité. Ce sont ces résultats qu'indique la colonne « calculé ».

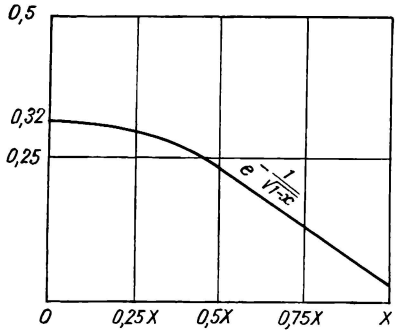


FIG. XVIII-2. — Courbes de température d'un système de chambres de plomb.

Le système à prévoir était, en raison de dispositions locales, à quatre chambres pouvant facilement atteindre les longueurs de 30, 30, 17 et 10 m et être portées à une surface de 6 × 10 m, soit 2 740 m² au total, dans le rapport de 1,17 avec la précédente. On disposait déjà d'une marge de 5 % (coefficient 1,17 pour un rapport de productivité de 1,125). Comme le Glover nouveau était de 20 % plus grand que l'ancien (en section, la hauteur étant égale), et s'il était compté pour 25 % de la production totale (chiffre moyen connu), il apportait encore 5 % de marge.

Prévoyant une courbe de réaction analogue à la précédente, par suite des températures (la dissipation de chaleur étant alors proportionnelle à la surface), on devait appliquer la même formule et s'attendre aux températures du tableau II.

TABLEAU II

	Distance	x	Écart calculé	T	T rectifiée
Première chambre tête	9,50	0,11 X	60	87	87
— — queue	25	0,29 X	53	80	81
Deuxième chambre tête	35	0,40 X	48	75	77
— — queue	53	0,61 X	35	62	64
Troisième chambre tête	63	0,73 X	25	52	54
— — queue	72	0,83 X	15	42	45
Quatrième chambre milieu	83	0,94 X	3	30	35

la rectification étant faite au prorata des différences correspondantes du tableau précédent.

Au prix de grosses complications dans la construction, on porta la longueur à 89 m en se rapprochant de la tête du Glover ; il en résulta qu'en ce point l'ambiance fut toujours de 3°C supérieure à celle des autres témoins.

L'augmentation de longueur aurait dû réduire les températures, au moins les cinq premières, de 1 à 1,5°C ; en fait, on eut 90, 79, 75, 62, 53, la première étant troublée par son ambiance excessive ; les deux autres, 48 et 35, étaient raisonnables.

A la charge de 25 t de pyrite, on atteignait 92, 82, 76, 63, 54, 49, 40 ; on avait donc pris des marges excessives.

En ce qui concerne les frottements, la section transversale ayant été portée de 55 à 60 m, la vitesse restait la même à 1 % près : les tuyaux de communication ayant aussi été agrandis, il est difficile de savoir si le ventilateur eut à intervenir davantage ; il eût fallu pour cela procéder à des mesures qui sortaient des précisions industrielles en usage.

Deuxième transformation. — Le Glover n'étant pas modifiable, les chambres devaient supporter une assez grande proportion de l'effort ; il était prudent de prévoir pour elles le coefficient 1,55 en rapport avec l'accroissement de productivité totale de 1,5 ; en tous cas, leur travail devait être accru de plus de 1,5.

Or leurs particularités ne permettaient pas de les accroître dans une proportion intermédiaire entre 1,5 et 1,67 ; il fallut donc se résigner à adopter ce dernier rapport. On pouvait présumer que l'appareil serait moins chargé, donc plus stable et plus facile à conduire : ce qui fut, en effet, constaté.

Pour les frottements, la section transversale ne changeant pas, ils auraient dû s'accroître de 1 à 2,1 ou 2,2, le ventilateur possédant en effet une marge suffisante. Mais des modifications concomitantes apportées aux tuyaux de communication n'ont pas permis de procéder à une telle comparaison.

CHAPITRE XIX

PRINCIPALES DONNÉES THÉORIQUES SUR LA DISTILLATION

Nul n'ignore que la distillation consiste à isoler, par vaporisation et condensation ultérieure, un corps existant dans un mélange liquide ; on sait aussi que les lois présidant à ces deux opérations sont mal connues et ne reposent que sur des données empiriques.

Pour un mélange de deux liquides non miscibles, la pression de vapeur totale est égale à la somme des pressions de vapeur des deux corps, mesurées séparément, t et T par exemple; la loi de Gernèz fournit une deuxième équation, A et B étant les poids respectifs des deux liquides et m et M les poids moléculaires, d'où le système :

$$\frac{A}{B} = \frac{mt}{MT} \qquad t + T = P.$$

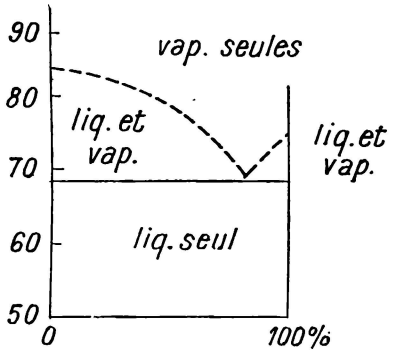


FIG. XIX-1. — Isobare de vaporisation de la benzine mélangée à l'eau. (En abscisse, pourcentage de benzine dans le mélange ; en ordonnée, température en degrés C.)

Par chauffage jusqu'à la plus basse température d'ébullition, on parvient à chasser entièrement de la phase liquide le corps le plus volatil, mais les vapeurs ne cessent pas d'être mélangées. En pratique c'est ce qui se passe dans la distillation des goudrons, dont on peut chasser l'eau au prix d'une perte d'hydrocarbures.

Il arrive souvent que l'on trouve un point que l'on peut qualifier, faute de mieux, de point d'eutexie, notamment dans le cas où les deux liquides sont partiellement miscibles : voir par exemple les isobares du mélange eau-benzine, d'où l'on tire la courbe de rosée dont le point de rebroussement est le point d'eutexie. Si l'on injecte de la vapeur surchauffée dans de la benzine, on ne pourra obtenir une valeur plus riche que le mélange eutectique (fig. 1).

Mais si les corps sont miscibles, partiellement ou totalement, il n'existe plus de loi générale — au moins dans la première hypothèse — à partir du moment où il n'y a plus dans la phase liquide que le mélange homogène, ce qui ramène à la deuxième hypothèse.

Nous bornant donc à celle-ci, nous dirons que les deux tensions de vapeur individuelles, à une température déterminée, divisent l'échelle des tensions en trois parties, la tension de vapeur mixte pouvant être, suivant le cas, située dans l'une ou l'autre. Par exemple, pour les mélanges eau-alcool méthylique et eau-alcool éthylique, la tension mixte se place dans la partie centrale, entre les valeurs des deux tensions individuelles.

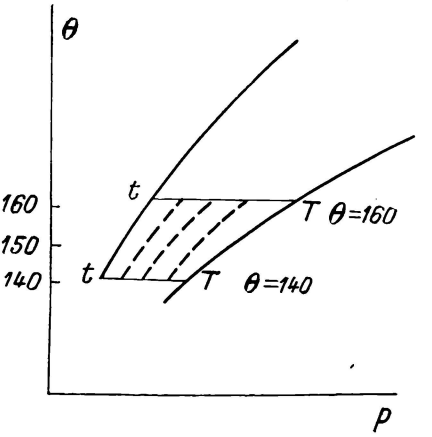


Fig. XIX-2. — Courbe de vaporisation de l'alcool méthylique, tension de vapeur mixte suivant composition du liquide. (Température θ en degrés F.)

Pour le premier de ces mélanges, l'expérience amène à constater que, pour chaque température, la tension de vapeur mixte, suivant la composition centésimale du liquide, se déplace sensiblement sur la droite joignant, dans le diagramme %, p, θ, les points représentatifs des tensions t et T de l'eau et de l'alcool pur (fig. 2). D'où, en appelant x et y les proportions dans la phase vapeur, P et P' dans la phase liquide $\frac{x}{y} = c\frac{P}{P'}$; ou encore, en appelant ξ et η les poids des liquides subsistant dans le liquide restant à distiller, et A et B les proportions initiales $\frac{d\xi}{d\eta} = c\frac{\xi}{\eta}$ et par suite :

$$\frac{A}{B}\,y\,\Big\{\,c + (1-c)y\,\Big\}^{c-1} = c^c(1-x)^{c-1}(1-y)^c.$$

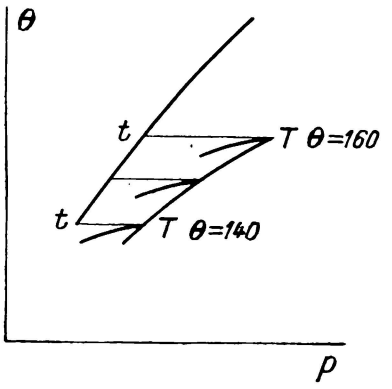


Fig. XIX-3.
Courbes relatives à l'alcool éthylique.
(Températures θ en degrés F.)

Pour l'alcool éthylique, les choses sont encore plus complexes et nous ne pouvons que renvoyer, pour les détails, aux admirables recherches de Sorel au début du siècle (auxquelles nous avons d'ailleurs emprunté les données pour l'alcool méthylique). Parmi les résultats, auxquels le lecteur est invité à se reporter, voici d'abord (fig. 3), un diagramme très

approximatif ; on y remarquera que la courbe réelle est toujours au-dessous de la droite tT.

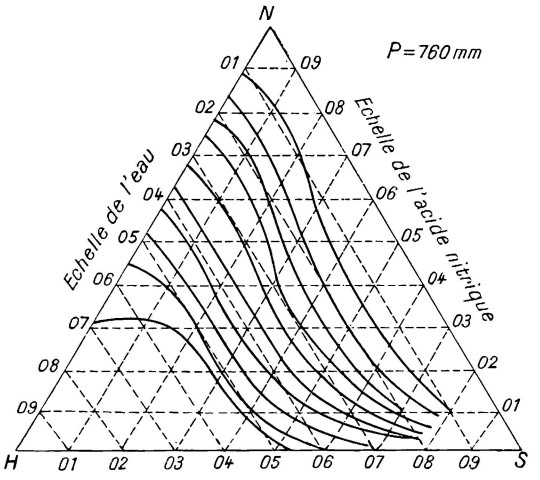


FIG. XIX-4.
Distilation d'un mélange à 3 constituants (Pascal).

Il n'en est pas de même pour l'acide acétique (courbe au-dessus de la droite) ni pour les alcools propyliques et suivants qui présentent des courbes à maximum.

Autour de celui-ci, les choses se passent presque comme pour l'ébullition d'un composé défini, la composition des phases liquide et gazeuse est la même, on a affaire à un mélange à point d'ébullition constant. A vrai dire, cela existe aussi pour l'alcool, mais seulement au voisinage de l'alcool pur ; le diagramme de la figure 3 n'en tient pas compte ; c'est exactement le 96 %-4 % qui jouit de cette propriété, avec cette particularité que c'est un minimum de tension de vapeur, d'où ce phénomène que, par distillation, soit qu'on parte d'un mélange plus riche, soit qu'on parte d'un mélange moins riche, on tend toujours vers la composition 96-4, et qu'on ne peut donc, comme chacun sait, obtenir l'alcool absolu.

Cette particularité est sans intérêt pour l'industrie de la distillation qui poursuit des buts différents et se tient toujours assez loin de cette composition.

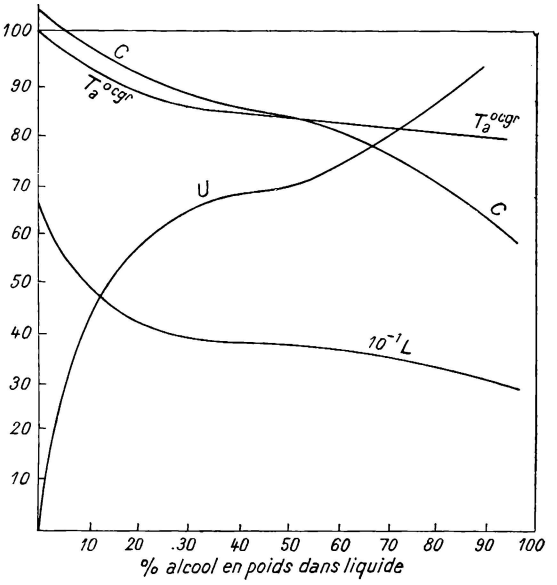


FIG. XIX-5. — Variations des grandeurs caractéristiques des mélanges alcool et eau.
U : richesse de la vapeur (en poids)
C : Quantité de chaleur à dépenser pour vaporiser.

Pour l'alcool propylique, le mélange à point d'ébullition constant correspond à un maximum de tension, et on peut

en chasser l'eau complètement. Ajoutons que l'acide chlorhydrique se comporte comme l'alcool éthylique.

Il conviendrait d'envisager maintenant les mélanges ternaires (ou

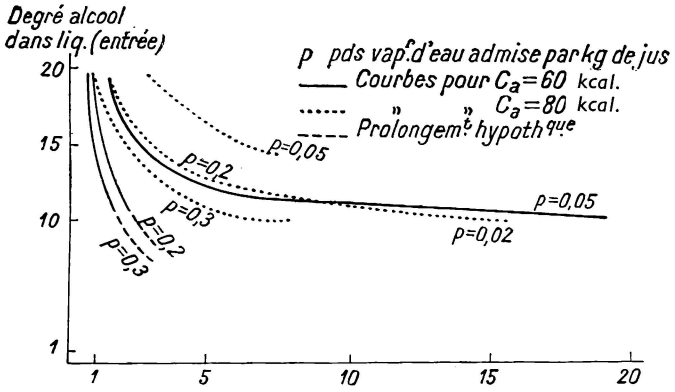


FIG. XIX-5 *bis*. — Courbes des degrés. En abscisses, numéros des plateaux.

supérieurs) pour lesquels les choses se compliquent encore. Deux cas seulement sont depuis longtemps connus.

Sorel part de l'idée que, si on appelle σ et s le poids du troisième corps dans la vapeur et le liquide, toute relation empirique doit être de la forme :

$$\sigma = Ks + K's^2 + K''s^3...$$

et par suite, si s est petit, $\sigma = Ks$. On peut donc traiter par cette théorie l'élimination des impuretés.

Par exemple, pour l'acide amylique, K varie, pour des degrés Gay-Lussac de départ du mélange eau-alcool éthylique-traces d'amylique pris à 90, 80, 70, 50 comme suit : 0,3, 0,34, 0,54, 1,2. Ainsi, aux hautes concentrations, il se vaporise une proportion de moins en moins forte de ce qui existe dans le liquide ; la distillation industrielle a sous ce rapport une action épurante. C'est la base théorique de la rectification.

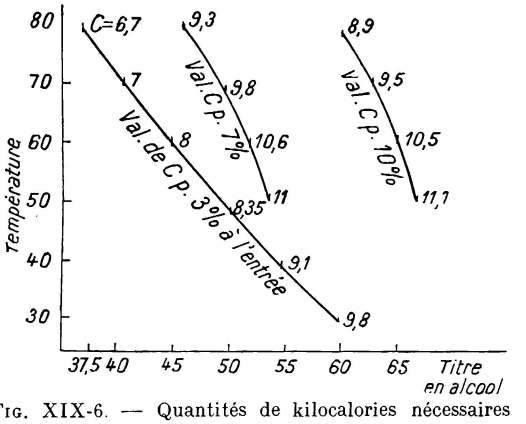


FIG. XIX-6. — Quantités de kilocalories nécessaires pour vaporiser l'alcool à diverses températures et suivant le degré alcoolique au départ. C est la chaleur (évaluée en milliers de kilocalories).

Autre cas connu, celui où l'un des trois constituants ne se vaporise pratiquement pas : c'est celui de la distillation des mélanges sulfo-

nitriques (eau comme troisième constituant). Le diagramme de la figure 4 a été établi par Pascal ; les colonnes dénitrantes en sont une application. Ce sont de véritables colonnes à distiller à plateaux de volvic de 6 à 7 m de haut (une vingtaine de plateaux), mesurant en plan 1 dm^2 environ par tonne de mélange à traiter en 24 h. Le mélange coule dans le haut et on injecte de la vapeur d'eau en bas, où l'on recueille l'acide sulfurique résiduaire. Les vapeurs nitreuses s'échappent par le haut, passent dans un condensateur, puis dans des tours de captation.

Le diagramme permet, en partant d'un état initial, de tracer la courbe de distillation que suit le liquide dans la partie moyenne et de calculer avec une approximation relative les consommations de calories.

Ce même calcul a été poussé très loin par Sorel pour la distillation de l'alcool. Il n'est pas possible de reproduire ici les tableaux de cet auteur, qui remplissent presque un volume. Les diagrammes (fig. 5 et 5 *bis*) donnent une idée des diverses grandeurs, fonction de la richesse du liquide et de leur évolution. Celui de la figure 6 exprime les quantités de calories théoriquement nécessaires, en partant d'alcool à 3, 7 et 10 % aux températures d'introduction inscrites, pour obtenir le degré alcoolique indiqué.

Sorel [1] admet pour cela — A étant le poids du liquide à a % entrant, E le poids sortant sous forme de vapeur à e %, R le poids du liquide sortant (composé d'eau seulement), sans introduction de vapeur de chauffage — que :

$$Aa = Ee \qquad R = A - E \qquad R = A\,\frac{e-a}{e},$$

et, en supposant nulles les pertes de chaleur par les parois :

$$AC_a + Q = EL_1 + A\,\frac{e-a}{e}\,C_R.$$

C_a et C_R sont les chaleurs du liquide entrant et du liquide sortant (107,82 pour celui-ci), Q la chaleur à fournir, L la chaleur latente du poids E. On en tire :

$$Q = EL_1 + A\,\frac{e-a}{e}\cdot 107{,}82 - AC_a = A\left(\frac{aL_1 + (e-a)\,107{,}82}{e} - C_a\right).$$

C'est ce Q que représentent les nombres de calories du diagramme, dont une partie est d'ailleurs récupérable par échange avec le liquide entrant.

Il donne aussi la courbe (fig. 7) qui indique le nombre de plateaux nécessaires pour un liquide entrant à 80 kcal [2].

On voit que cette courbe à partir d'un certain moment se rapproche

(1) La distillation. Ch. X : distillation combinée.
(2) C'est-à-dire jus légèrement réchauffé par échange.

beaucoup de l'axe des abscisses et qu'il ne sert plus à rien — ou à peu près — d'augmenter davantage le nombre des plateaux.

Étudiant l'état du régime pour un nombre de plateaux infini, il détermine un certain coefficient m, permettant de calculer l'influence sur le titre d'une augmentation de la quantité de vapeur introduite et celle de la consommation de vapeur suivant le nombre d'étages. Il n'est pas question de développer ici toute la théorie de Sorel, mais on peut retenir son équation fondamentale :

$$\frac{1}{t_n} + m\,\frac{C_n}{t_n} = \frac{1}{U_{n+1}} + m\,\frac{L_{n+1}}{U_{n+1}},$$

qui relie les caractéristiques du plateau n à celles du plateau $n + 1$, le titre en alcool du liquide étant t (pourcentage d'alcool en poids), C la chaleur (depuis 0°C) du liquide en calories, U la richesse de la vapeur (en poids), L la chaleur latente. Quant à m, on peut en avoir une idée par les tableaux de Sorel, ainsi que les courbes U, C, L.

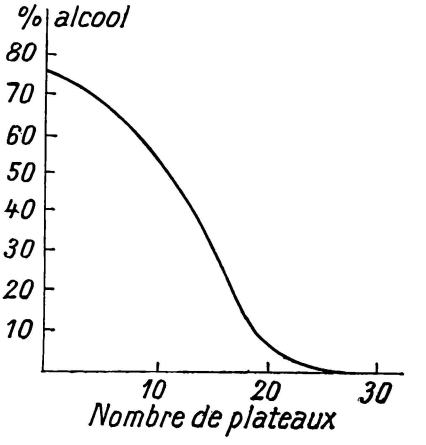


FIG. XIX-7. — Nombre de plateaux nécessaires pour l'évaporation d'un liquide entrant à 80 kcal, $p = 0{,}05$.

La distillation des pétroles pose des problèmes assez différents de celle de l'alcool :

1° Parce que le fluide chauffant (vapeur d'eau) donne naissance à un liquide non miscible avec le fluide chauffé.

2° Parce que l'alcool est une espèce chimique, tandis que tous les liquides pétroliers sont des mélanges. C'est un peu comme les couleurs du spectre qui sont continues ; on peut isoler, sous le nom de lumière monochromatique, des lumières dont la longueur d'onde varie de l à $l + dl$, mais n'est pas exactement l. Les hydrocarbures du pétrole ne forment pas un véritable continuum, mais sont cependant assez rapprochés pour qu'il ne soit ni pratique ni désirable, au point de vue industriel, de les isoler.

3° Parce qu'on tend de plus en plus à abandonner la distillation purement physique pour faire intervenir des phases de cracking-catalyse-absorption par des solvants (le plus souvent mélange de 2 ou 3 solvants).

Perfectionnements de la théorie.

Les calculs de Sorel, véritable précurseur, sont difficiles à généraliser. Il y est en effet constamment fait appel à des tableaux numériques relatifs à l'alcool, et il est délicat d'en extraire le général du particulier.

Aujourd'hui, notamment grâce aux efforts des pétroliers, on dispose d'un véritable cours de doctrine général et d'application aisée. Nous ne l'expliciterons point dans cet ouvrage, mais nous tenons à indiquer le mode de pensée. La courbe essentielle est celle de la figure X-8.

Partons d'un liquide de composition *A*. Sa vapeur a la composition *B*. Condensons-la. Le liquide obtenu *C* émet à l'ébullition une vapeur de composition *D*, et ainsi de suite. Le tracé de cet escalier permet de déterminer le nombre de « plateaux théoriques » nécessaires pour effectuer une séparation déterminée.

En réalité, il faut tenir compte des « reflux » du haut en bas de la

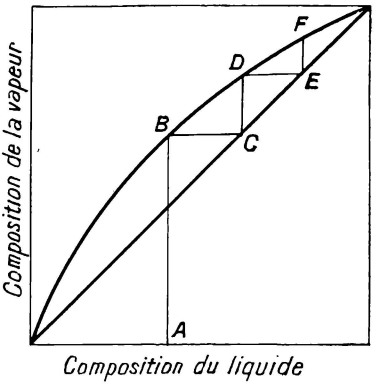


Fig. XIX-8. — Diagramme en escalier.

colonne et des équations thermiques. On écrit donc qu'en chaque point il y a :

1° conservation des masses ;
2° conservation des calories.

On peut alors montrer que cette technique du diagramme en « escalier » reste applicable, la diagonale à 45° étant remplacée par une autre droite.

Ces calculs ont été étendus aux systèmes ternaires.

Distillation moléculaire.

La distillation sous vide très poussé (1/1 000 mm par exemple) est aujourd'hui industriellement utilisée (produits pharmaceutiques fragiles, entre autres). Intervient alors une autre donnée caractéristique : le risque de décomposition *D*.

On pose, en première approximation un peu arbitraire $D = tP$.

t = durée du séjour en secondes ;

P = pression en microns.

D est donc égal à 1 pour un séjour d'une seconde à la température d'ébullition sous une pression de 1 μ.

On utilise la grandeur $F = D/N$, N étant le nombre de plateaux théoriques, pour caractériser une chaudière moléculaire.

On a évidemment intérêt à diminuer t, d'où la réduction des libres parcours des vapeurs, l'évaporation en film mince, aminci souvent encore par force centrifuge.

(Voir à ce sujet l'article fondamental de Hickman (*I. E. C.*, 1948, p. 135.)

CHAPITRE XX

LA CRISTALLISATION

La cristallisation a fait l'objet de nombreuses recherches en tous pays et les Américains, aussi bien physiciens que chimistes, ne se sont pas moins efforcés que les autres, malgré leur réputation d'empirisme, d'en préciser les lois.

Fondées sur les principes énergétiques, diverses formules mathématiques ont vu le jour. Laurent (*Revue de métallurgie*, n° 42, 1945), un Français, fait dépendre de l'énergie des atomes la vitesse de cristallisation et le nombre de noyaux formés par unité de temps ; Wells part de la condition de Gibbs pour la stabilité d'un cristal, à savoir que, pour un volume donné, l'énergie libre de surface doit être minimum. La forme définitive d'un cristal dépend du corps dissous et du solvant, et le grossissement s'arrête quand un certain équilibre est atteint ; on a pu appliquer ces calculs à certains hydrocarbures et sels minéraux.

Il ne fait pas doute qu'il y ait deux phases successives : la formation de noyaux cristallisés, puis leur nourrissement.

Van Hook (*I. E. C.*, p. 38, 1946) remarque que des distorsions des cristaux de sucre sont plus fréquentes avec des jus mal purifiés.

La régularité est maximum lorsqu'il n'y a qu'un simple effet de diffusion, les impuretés réduisant le taux de cristallisation (voir *Holl. Chem. Weekblad*, p. 43, 1947). Le Hollandais Barkhuyesn, dans les mêmes phénomènes, fait dépendre la grosseur de la vitesse de cristallisation.

Ross voit dans la dissolution une vraie réaction chimique ; il se formerait un nouveau composé, un « hydrate mou ». La cristallisation est alors une sorte de congélation, comme dans la formation de la glace. Les noyaux possèdent une force attractive qui rassemble les petits cristaux ; la chaleur de cristallisation exprime le double effet d'une chaleur de réaction et d'une chaleur de fusion. Les forces attractives de chaque face entraînent pour chaque corps un pourcentage spécifique de grosseur. D'autres Américains se sont ralliés à ces idées, cependant qu'un Anglais,

Mukherjee (*J. Imp. Coll. Chem. Eng. Soc.*, p. 2, 1946) s'oriente vers le degré de sursaturation, la température — pour en déduire la grosseur des cristaux : la chaleur de cristallisation et les fluctuations de concentration et de température fixeraient les données principales et la sursaturation agirait sur le pourcentage de noyaux.

Le Russe Frenkel (*J. Phys. U.R.S.S.*, p. 9, 1945) conteste que les faces soient des plans idéaux avec une force d'orientation due à la tension de surface ; il les assimilerait plutôt à des escaliers, d'où possibilité d'un développement mathématique fondé sur la tendance à un équilibre.

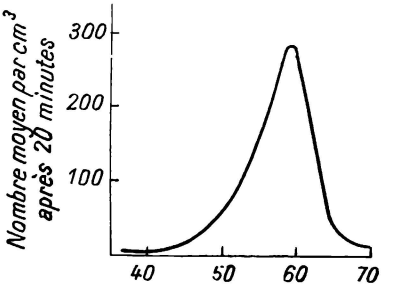


FIG. XIX-1. — Cristallisation de la glycérine. Formations de noyaux suivant température (portées sur l'axe des abscisses)

De chacune de ces théories, il y a quelque chose à retenir, malgré leur caractère parfois trop empirique ou hypothétique. En tous cas, il ne fait pas de doute qu'il y ait deux phases successives : la formation de noyaux cristallisés, puis leur nourrissement. L'importance relative de ces deux phénomènes dépend d'ailleurs beaucoup de la température.

De toutes ces études, sont sortis divers appareillages, par exemple, pour la dextrose (Brevet 2375922 de 1946), évaporation par faisceaux refroidis dans une première chambre et cristallisation dans une deuxième avec agitation et courant d'air. Les Norvégiens (Brevet 62374, 1940), sursaturent dans un appareil où il y a contact entre les tourbillons liquides et un courant d'air chaud, puis font traverser une couche de cristaux avec recyclage.

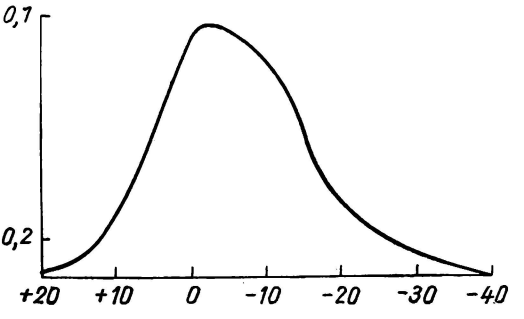


FIG. XX-2. — Cristallisation de la glycérine : vitesse de grossissement des cristaux suivant la température.

On a aussi proposé des évaporateurs-cristallisoirs formés de chambres concentriques.

Pour la viscose et la cellophane (*Chem. Ind.*, p. 61, 1947), on a essayé des cristallisoirs sous vide.

On a noté aussi (*J. Am. Chemic. Soc.*, p. 68, 1946) l'influence d'ions additionnels tels que H_3PO_4 pour des *p*H de 4,6 à 6,3, et de métaux comme Au, Cu, Mg, Co, Ni, Cd, Mn, en particulier pour la cristallisation de NH_4Cl et NH_4Br. (Aussi Sb pour solutions d'anthraquinone dans la benzine et le gypse pour l'hexane-éthylène-tétramine dans le même solvant.)

En fait, on aurait besoin d'une théorie précise et efficace de la formation des noyaux cristallins et de leur grossissement, et il faut avouer qu'on ne la possède pas. Peut-être (et certaine continuité dans l'évolution des constantes physiques semble le signifier) y a-t-il dans les solutions mêmes une forme quasi cristalline de la structure un peu avant l'apparition des premiers cristaux, ainsi que l'avait suggéré Ostwald. Y a-t-il un lien avec la sursaturation? On a pensé qu'il pourrait y avoir, entre la courbe de saturation et celle de sursaturation, une zone d'état « métastable ».

Il est certain qu'une solution de sucre, passée à l'ultra-filtre, a pu ensuite être refroidie à — 192°C sans cristaux visibles. Les poussières inertes (quartz, pyrex, etc...) semblent jouer un rôle, ainsi que le temps pendant lequel la solution a été maintenue à température élevée.

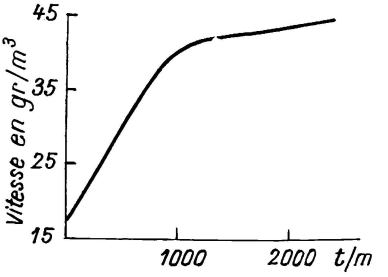


FIG. XX-3.
Grossissement des cristaux de glycérine suivant la vitesse de l'agitateur.

En étudiant les taux de cristallisation, on a fait diverses remarques : par exemple, dans l'étude de la glycérine pure qui est classique, on obtient les courbes (fig. 1, 2 et 3) donnant l'une ce taux, l'autre la vitesse par minute.

Voici d'ailleurs quelques formules :

$$N = Ce^{-Q/KT}e^{-S/KT}$$

(Becker, *Ann. de phys.*, 1938), où N est le taux de cristallisation, C une constante spécifique, K celle de Boltzmann et Q l'énergie de diffusion (mal connue).

Pour le grossissement des noyaux, la loi de Fick donne :

$$V = -\,\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = K(C - C')$$

(C' concentration dans la solution) ou :

$$V = KS(C - J)$$

(S surface des cristaux, J variable avec la forme cristalline), et celle de Nernst :

$$V = DS(C - C_{\text{saturation}})F$$

(D coefficient de diffusion, F épaisseur du film).

Enfin celle de Berthoud (*Industrie chimique*, 1912) :

$$dW/dt = KS(C_s - C_{\text{saturation}}) = DS(C - C_{\text{saturation}})F$$
$$= S(C - C_{\text{saturation}})\left(1/K + \frac{F}{D}\right)^{-1},$$

et, si l'on opère en milieu agité :

$$V = K_0 T\left[S + 0{,}5\, a - \sqrt{a(S + 0{,}25\, a)^{2,5}\eta}\right]$$

(K_0 et a constantes, $S = -1$ pour sursaturation, η en centipoises).

Ce sont là des formules qui ne permettent aucune prévision *a priori*, mais qui peuvent servir, dans une série limitée d'expériences :

1° à vérifier si les constantes sont bien à peu près constantes ;

2° ensuite à interpoler et, avec prudence, à extrapoler.

Un excellent résumé en a été donné par Tipson, dans la collection *Technic of Organic Chemistry*, dirigée par Weissberger.

CHAPITRE XXI

QUELQUES INDICATIONS SUR LES ESSOREUSES

Théorie. — Inutile de rappeler que la force centrifuge est donnée par la formule $F = M\omega^2 R$ (à une constante près, ω^2 pouvant être remplacé par N^2, carré du nombre de tours) et aussi que la pesanteur ne joue, pour ainsi dire, aucun rôle ; si, en effet certains considèrent qu'il naît, dans l'essoreuse, un champ de gravitation, cela s'explique en assimilant la force centrifuge à une force de gravitation, mais non à l'action de la pesanteur.

Cette force, comme toutes les forces, est proportionnelle à la masse de la particule soumise à son action.

Lorsque les éléments centrifugés ont des dimensions à peu près constantes, la question se trouve simplifiée ; cela dispense d'introduire les effets de dispersion qui obéiraient au calcul des probabilités.

Stokes a, voilà longtemps, étudié la chute de solides dans un liquide sous l'action de la pesanteur. Supposant celle-ci annulée, mais assimilant le mouvement, sous l'effet de la force centrifuge, à une chute en milieu liquide, on peut utiliser ses conclusions théoriques et écrire :

$$v = Kr^2(\varpi_s - \varpi_l)\eta,$$

où v est la vitesse de dépôt, η la viscosité en poises, ϖ_s et ϖ_l les poids spécifiques du solide et du liquide. Pour les particules exactement sphériques : $K = 2/9$. Pour les phosphates, Alexander (*U. S. Techn. Bul.* cité par Golding dans la collection de Weissberger) donne 0,154, ce qui montre que les variations de K ne sont pas très grandes.

Svedberg et Nichols (*J. Am. Chem. Soc.*, 1923) ont écrit :

$$t = \frac{1}{K} \frac{\eta \operatorname{Log}(x_0/x_1)}{\varpi^2 r^2(\varpi_s - \varpi_l)}.$$

Ils supposent que le liquide prend une forme avec surface parallèle à

l'axe de rotation, à une distance x_0 de celui-ci, le fond étant à x_1. En fait, il se produit un vortex.

Au surplus, c'est une sorte de filtration qui se produit sous l'action de la force centrifuge (voir aussi Smith, *I. E. C.*, p. 474, 1947).

Particularités mécaniques. — Rien n'est plus difficile que d'éviter les vibrations dans ces machines et l'on est amené surtout à les amortir, soit en reliant par des dispositifs amortisseurs la partie tournante au bâti fixe, soit en reliant l'ensemble de la machine, par des liaisons élastiques, à son massif de fondation.

Dans ce second cas, la masse vibrante étant plus grande, on peut espérer que les vibrations auront une moindre amplitude.

Du fait des vibrations, les paliers sont soumis à des pressions variant dans de fortes proportions et d'une façon brusque, ce qui risque de rendre le film d'huile très peu régulier et introduit des dangers de grippement ; la lubrification des essoreuses est donc un problème très délicat, qui exige des huiles de haute qualité.

On pensera peut-être qu'il est facile de remédier à tous ces inconvénients par une parfaite construction ; mais il y a toujours des grains solides qui se coïncent dans le panier ou s'y accrochent, de sorte que, après un certain temps de marche, le rotor le mieux équilibré ne l'est plus tout à fait. La correction de construction est souhaitable, mais non suffisante.

Pour ces raisons, les essoreuses continues doivent être arrêtées assez souvent pour nettoyage, et on devra y observer fréquemment l'intensité des vibrations.

En se reportant au chapitre VI, on verra d'autre part les divers procédés de démarrage des essoreuses.

Nous avons aussi fait remarquer que les essoreuses étaient, le plus souvent, des organes de dégrossissage. Elles ne séparent guère en effet que : d'une part des éléments relativement gros, recouverts le plus souvent d'un film de liquide, ce qui nécessite en général leur séchage ultérieur ; et, d'autre part un liquide trouble contenant encore des éléments fins en suspension.

Deux solutions se présentent pour ceux-ci :

1° La décantation, soit par le repos complet dans un réservoir, soit par circulation lente avec des variations de vitesse (par différences de largeur et de profondeur dans le canal), ce qui produit un résultat analogue à la clarification des torrents dans les lacs.

2° La filtration.

On peut aussi éviter de les perdre en procédant à un recyclage.

Inutile de dire que, si un réservoir doit précéder l'essoreuse, il faut y prévoir un agitateur, sans quoi le dépôt commencerait à s'y effectuer et entraînerait des nettoyages périodiques, toujours coûteux.

CHAPITRE XXII

APERÇU SUR L'INDUSTRIE ATOMIQUE

A première vue, l'industrie atomique s'apparente plutôt à l'industrie électrique, puisque son but est de produire de l'énergie et que, manipulant surtout des corpuscules chargés d'électricité, négatons ou protons, elle les soumet très fréquemment à l'action de champs électriques. Elle touche cependant par bien des côtés à notre domaine parce que, nécessitant des matières pures, elle est obligée pour les obtenir de se livrer à des traitements chimiques, sans compter les dosages pour lesquels elle doit faire appel à des procédés analogues aux nôtres. Au surplus, il serait présomptueux de vouloir approfondir ici cette technique qui, à elle seule, demanderait un volume. Mais ne serait-ce pas se borner trop étroitement que de la passer entièrement sous silence dans un livre destiné aux ingénieurs-chimistes?

Avant d'ouvrir quelques perspectives sur le matériel qu'elle emploie, il semble utile de préciser quelque peu en quoi elle consiste, d'abord parce que beaucoup en parlent sans trop la connaître et que, parmi ceux qui ne sont pas totalement ignorants du sujet, il en est peu qui se soient préoccupés de savoir par quelles méthodes industrielles pratiques elle atteint — ou cherche à atteindre — son but.

Pour arriver au résultat final, développer de l'énergie, cette industrie doit résoudre deux problèmes principaux : modifier légèrement les matières naturelles pour les amener à correspondre exactement à ses besoins ; ensuite demander à ces matières semi-naturelles de se transformer profondément pour dégager l'énergie qu'elles contiennent. Afin d'être mieux compris, précisons par une comparaison chimique : un noyau plus ou moins ramifié, un phénol par exemple, peut être traité, avec précautions, pour être ramené vers le noyau initial ou au contraire enrichi de nouvelles ramifications, c'est-à-dire soit ramené au noyau benzénique, soit au contraire chloré ou estérifié. On peut aussi, avec brutalité, le réduire à des carbures non saturés ou même à du carbone et de l'hydrogène. En

chimie, il y a un troisième problème, beaucoup plus tentant, consistant à essayer, à partir d'un carbure aliphatique, de l'enrouler pour en faire du benzène. Nous verrons qu'il y a un problème analogue dans l'industrie atomique, non encore abordé toutefois.

Les deux premiers traitements d'un noyau organique correspondent à deux problèmes différents de l'industrie atomique : d'abord ce qu'on appelle le problème de Rutherford, réaliser la transmutation d'un élément en un autre assez voisin, par exemple l'azote en oxygène (c'est ce que, le premier en date, a réussi à faire ce grand physicien) ; ou passer d'un élément radioactif naturel à un autre très voisin artificiel (c'est la découverte de Joliot-Curie, obtenant le radiophosphore à partir de l'aluminium). Pour ces deux variétés du premier problème, il s'agit de modifications restreintes, donc de traitements délicats comparables à la chloration d'un phénol.

Au contraire, en opérant aussi brutalement que possible, on parviendra à scinder un atome en deux parties sensiblement égales, avec dégagement formidable d'énergie ; c'est la *fission* (therme consacré) de l'uranium en baryum et lanthane, ou du plutonium. Tel est le second problème.

Dans le cas du premier problème, on fait agir des réactifs faibles ou, suivant une image habituelle, on « bombarde » l'atome par des projectiles de petit calibre (négatons). Dans le second, on utilisera les réactifs violents, l'artillerie de gros calibre (neutrons ou protons). C'est surtout alors qu'il faut veiller à la pureté des matières, car les impuretés freinent les projectiles et les absorbent, et c'est là surtout que les chimistes interviennent. En outre, la transmutation s'effectue avec libération de nouveaux projectiles atomiques et la réaction tend à s'emballer : il faut la freiner. On retrouve ici les dangers de l'onde explosive bien connue des chimistes ou celui des catalyseurs qui dépassent la température à partir de laquelle la destruction prédomine sur la combinaison. Ce qu'on appelle réaction en chaîne ressemble singulièrement aux phénomènes de catalyse que les chimistes ont dû utiliser en les modérant.

Que faudrait-il d'autre part pour inverser l'équation qui s'écrit en symboles atomiques :

$$^{239}_{92}\mathrm{U} = {}_{54}\mathrm{Xe} + {}_{38}\mathrm{Sr}.$$

Nul ne le sait encore. Beaucoup d'énergie sûrement. Quel intérêt y trouverait-on ? Celui d'accumuler cette énergie sous un faible volume (ou poids). C'est le troisième problème auquel nous avons fait allusion et qui reste posé aux chercheurs de l'avenir.

Mais n'est-ce pas insister trop sur la définition de l'industrie atomique ? En tous cas, il en a été assez rappelé pour examiner maintenant quel genre de machines elle utilise.

A. — MACHINES DE PRÉPARATION

Que l'on utilise des radio-éléments naturels ou artificiels, il s'agit d'abord d'accélérer des particules, électrons, neutrons ou protons ; c'est que, en effet, la préparation d'un radio-élément artificiel est elle-même fondée sur l'action de particules accélérées.

Les appareils employés dans ce but sont de nature plus électrique que chimique ; on peut les diviser en deux classes, suivant qu'on accélère les particules au cours de leur trajectoire rectiligne naturelle ou seulement après avoir incurvé celle-ci par un champ électromagnétique jusqu'à la

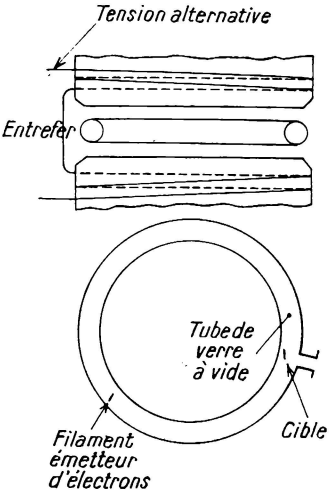


FIG. XXII-1.
Schéma de Bétatron.

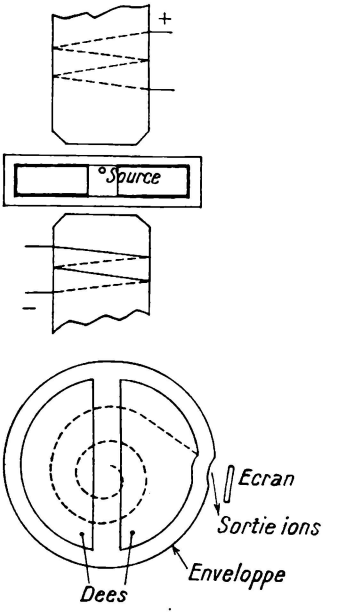


FIG. XXII-2.
Schéma du cyclotron.

transformer en spirale. A cette seconde classe, inventée d'ailleurs avant l'autre (quoiqu'elle paraisse à première vue la plus compliquée) appartiennent le cyclotron et ses dérivés, bêtatron, synchrocyclotron, synchroton (diamètre extérieur 6 à 8 m). Dans l'autre classe, on trouve un accélérateur linéaire, comme celui de Berkeley avec un diamètre d'environ 1 m et une longueur de 10 à 13 m.

Dans tous les cas, le cheminement a lieu dans un tube vide (et à vide poussé très loin) en verre argenté pour les bêtatrons et synchrotons, machines spécialisées dans l'accélération des électrons, dans lesquelles les champs électrostatiques sont réglés par des condensateurs à capacité déterminée afin d'assurer la résonance pour la fréquence appropriée (fig. 1).

Dans le cyclotron l'accélération obtenue là comme ailleurs par plusieurs actions successives se produit, en même temps que la courbure de la trajectoire, au passage devant les pôles ou « Dees », de l'électro-aimant alimenté en courant continu et doublé par des électrodes reliées à un oscillateur à fréquence fixe (longueur d'onde de 10 à 15 m) (fig. 2).

Le cyclotron s'applique également aux protons et deutérons. Dans le synchro-cyclotron, la fréquence est modulée.

B. — OPÉRATIONS CHIMIQUES

Si, au moyen des appareils précédents, on peut obtenir des éléments convenables et au besoin séparer des isotopes, la chimie intervient pour éliminer les impuretés telles que bore, cadmium ou argent dans les métaux et le graphite, hydrogène dans les modérateurs tels que l'eau pure, mais non dans l'eau lourde, et même séparer certains isotopes. L'extraction par l'éther permet d'améliorer le nitrate d'urane ; on peut aussi électrolyser le fluorure d'uranium. Le peroxyde d'uranium est un des rares peroxydes insolubles en milieu acide et s'obtient par précipitation au moyen de l'eau oxygénée. On le réduit ensuite dans l'hydrogène et on lui fait subir le frittage à l'état d'oxyde brun.

On utilise aussi la méthode des entraîneurs, les sels du corps inerte entraînant du métal radioactif s'il existe entre eux une certaine parenté chimique (par exemple entraînement du neptunium par le lanthane à l'état de fluorure après réduction, mais non après oxydation). C'est une méthode utilisable pour de très faibles quantités, inférieures au microgramme, comportant des analyses à son échelle (récipients en tubes capillaires, pipettes et burettes à la même échelle, balances de torsion ou à fil de quartz pesant le microgramme à 0,02 près).

Elle a été très employée au début de cette industrie, lorsqu'on ne disposait que de faibles quantités, et peut redevenir d'actualité à l'apparition d'un nouvel élément. Cette ultra-microchimie le céda ensuite à la simple microchimie déjà connue.

C. — MACHINES PRODUCTRICES DE PUISSANCE

Le but final de cette industrie est, pour le moment, de produire de la puissance ; les machines destinées à cet usage sont nommées *piles*, parce que composées de barres de métal (ou d'oxydes) radioactif alternant avec des barres de graphite et *empilées* en couches croisées. Le graphite est un ralentisseur de neutrons et doit être assez pur pour n'en pas absorber. De l'eau évacue la chaleur en excès, servant ainsi de modérateur. L'eau lourde peut remplacer à la fois le graphite et l'eau ordinaire.

Une enveloppe de graphite, noyée elle-même dans d'énormes blocs de maçonnerie, recouvre cet ensemble.

Pour le réglage, on introduit des barres de cadmium ou d'acier au bore (fig. 3).

On utilise aussi le refroidissement par l'air, les barres d'uranium pouvant être protégées par des enveloppes minces en aluminium. C'est cet air chaud (ou les eaux chaudes) que l'on envisage de recueillir pour l'utiliser dans des chaudières ou des turbines à vapeur ou à gaz. Des regards permettent de passer des instruments de mesure ou des récipients de matières à irradier.

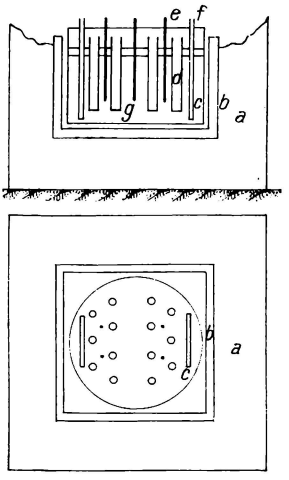


FIG. XXII-3.
Schéma d'une pile atomique. *a*, Béton ; *b*, Graphite ; *c*, Cuve Alu ; *d*, Tubes Alu contenant l'oxyde d'uranium ; *e*, Barres *Cd* ; *f*, Plaques *Cd* ; *g*, Eau lourde.

La pile française (puissance zéro, à oxyde d'uranium et eau lourde, d'où les trois initiales constituant son nom de Zoé) est une cuve cylindrique en aluminium, contenant quelques tonnes d'eau lourde, dans laquelle plongent des tubes d'aluminium remplis d'oxyde (d'uranium) fritté. Elle est entourée d'un mur de graphite, réfléchissant les neutrons, et d'une enveloppe de béton d'au moins 1 m d'épaisseur. L'eau de refroidissement circule entre le graphite et la cuve, et c'est là que plongent les plaques de réglage en cadmium. On peut aussi en introduire dans l'eau lourde, qui circule en cycle fermé entre la cuve et une cuve extérieure en inox dont on surveille le niveau et la température, et d'où on élimine l'eau.

De l'extérieur n'apparaissent que les ouvertures des galeries dans un bloc en béton d'environ 5 m de côté.

Nous n'insisterons pas sur ce côté de cette industrie, qui ne relève pas particulièrement de la chimie.

Il est encore un peu tôt pour y déceler la tendance aux unités de plus en plus grandes ; mais on voit déjà qu'après avoir eu le caractère de micro-industrie, principalement électrique, elle tend vers l'échelle industrielle normale et fait de plus en plus appel à la chimie.

BIBLIOGRAPHIE

En dehors des ouvrages ou articles de revue utilisés chacun dans leur spécialité et dont mention est faite dans le texte, il convient de rappeler les quelques ouvrages généraux qui ont servi à compléter le contenu primitif des conférences dont ce livre est issu :

Pierre CARRÉ, *Précis de technologie et de chimie industrielle,* J. B. Baillière, édit. (1939).

Camille ROCHES, *Le matériel de l'industrie chimique,* tome I, J. B. Baillière, édit. (Encyclopédie Matignon).

Emil RIEGEL, *Chemical Machinery,* Reinhold Publishing corporation, édit. (1944).

SOREL, *La grande industrie chimique minérale,* tomes I et II, Gauthier-Villars, édit. (1902).

WAHL, *Précis des matières colorantes,* Doin, édit. (Encyclopédie Toulouse) (1912).

WEISBERGER, *Technic of Organic Chemistry,* Interscience Publishers, édit., New York (dates diverses).

Il est, en outre, précisé que *I. E. C.* désigne la revue *Industrial and Engineering Chemistry.*

INDEX ALPHABÉTIQUE

A

Acétaldéhyde (flow-sheet) 257
Acétone (flow-sheet) 249
Aciers inoxydables 14
Acide adipique 26
— sulfurique 204, 213, 224
Agitateurs à palettes 111
— à hélice 112
— à turbines 120
Aminoplaste 20, 28
Analyseur automatique 314
Anémomètre 312
Analyseur électrique 314
Appareil d'Orsat 313
Aréomètres 313
Autoclaves 104, 106

B

Barbotage 161
Bilame 315
Birkeland-Eyde 217
Bluterie 62, 64
Broyeurs Harding 52
— Kent 53
— Forplex 57
— Gondard 56
— Lösche 57
— Moritz 57
— Raymond 54
Buna 27, 276
By-pass 314

C

Calottes 162
Catalyse 30, 213, 216, 346
Catalyseurs 219, 220, 232
Cave à super Moritz Standaert 91
— Parent 90
— Wenk 90
Cellule électrolytique 197, 228
Chaîne à godets 77
Chambres de plomb 204, 358
Charbon activé 172
Chauffage et refroidissement 110, 116, 124
Chlore 227
Chloroquine 293
Claie 63
Classeur Dorr 73
— à secousses 72
— à tables 71
— transporteur 71
Clochettes 161, 162
Colonnes ..... 163 et s.
Compresseurs 155
Concasseurs 50
Concasseur giratoire 51
Concentration 162, 170
Convoyeurs 76
Copolymérisation 27
Cornues à gaz 178
Cottrell 171, 193, 200, 214, 224
Courroies transporteuses 78
Craking 30, 218, 273
Cristallisoirs 126

D

Décanteurs 125
Décaveuses 90
Défourneuses 90
Dépoussiéreur Cottrell 192
Descenseurs 87
Dévésiculeurs 200
Distillation 162
Distributeurs 82

E

Échantillonnage 46
Échangeurs de chaleur..... 160
— d'ions 142
Électrolyse 197
Émulseurs 97
Épaississeurs..... 121
Essoreuses 128, 376
Essoreuses continues 129, 130
Estérification 37
Éthanolamine 263
Éthylbenzène 276, 279
Évaporation 157
Excavateurs 90

F

Fibrane 20
Filtres Dorr..... 138
— Eimco..... 136
— Moritz 135
— Philippe 133, 140
— presse 141
— Vallez 134
— Vernay 135
Finesse 60
Fischer-Tropsch 25, 231
Flash-roasting 186
Fluid catalyst..... 220, 271
Fluoration 289
Flow sheet. Voir au nom des produits.
Formaldéhyde..... 252
Four électrique 187
Fours Bracq Laurent 185
— Harris 183, 186
— Herreshof 183
— Kaufman 184
— Maguin..... 184
— Moritz 184
— Wedge 184
Fränkl 225
Friedel-Kraffts 30
Frittage 15
Fusion alcaline 36

G

Gay-Lussac 207
Gazogène 180, 232
Gel de silice 200
Glover 205
Glycols 244
Glyptal 28, 285

H

Halogénation 286
Haut fourneau 181
Hydratation 37

I

Isomérisation 40

J

Jigs 71
Joint plein..... 103

K

Koppers 233

L

Laveurs séparateurs 71
Léchage 161
Leuna 235
Liquéfaction Linde..... 203, 221
Liquéfaction Claude..... 202, 221
Lurgi 234
Lutjens 91

M

Malaxeurs 117
Manomètre 312
Marmites 104, 109, 110
Mélangeurs 118
Mélangeurs à pâtes..... 119
Méthacrylates 20, 28
Méthanol 237
Meules 49
Monorails 75
Monte-jus 97

N

Néoprène 27
Nitration 36, 247
Nitriles (production)..... 266
Nitroaniline 268
Nylon 20, 26, 139

O

Oxydation 38, 250

P

Pâtes 121
Pentaérythritol 29
Pesons 307
*p*H mètre 313
Phénoplastes 20, 28
Phtalique (Anhydride) 251
Phtalonitrile 264
Plastifiant 285
Plateaux 163, 170
Plexiglas 28
Polymérisation, polycondensation 27, 42, 274
Polythènes 20, 28
Pompes 98, 100
Pompes à vide. — Voir Compresseurs.
Procédé Fischer-Tropsch 25, 231
Promoteurs 210
Purgeurs 116
Pyromètres 308
Pyromètres optiques 309

R

Râpeuse 91
Rayonne 20
Rectification 166
Récupération de chaleur 170, 175, 203, 214, 217
Récupération du phosphore 227
Réduction 29, 260
Réfrigération 124
Régénération des solvants 172
Réglage flottant 316
Rhovyl 27, 140
Robinets à boisseau 101
Ruissellement 223

S

Séchoirs 143, 341
— infra-rouge 148
Séparateurs à tamis 60
— à vent 66
Séparation sélective 195
Serpentins 171
Silione 20
Sintering 211
Siphons 96
Styrène 260
Sulfonateur à jets 34
Sulfonation 31, 235

T

Tamis vibrants 64
— à secousses 63
— rotatifs 62
Tétraline 173
Thyssen 234
Toiles à tamis 63
Tours 117, 205, 214
Transporteurs à palettes ... 78, 80
— à raclettes 80
— à ruban 82
— pneumatiques 84
Tube de Pitot 312

V

Vanne à membrane 102
— à opercules 102
Ventilateurs 151, 152
Venturi 312
Verrane 20
Vinyon 27
Vis d'Archimède 82

W

Water-jacket 181
Winkler 233

X

Xylidine 191

Z

Zoé 382

.2929. — Imprimé en France a l'Imprimerie Nouvelle, Orléans. — 7-1953.
O. P. I. A. C. L. 31.0427.
Dépôt légal n° 2538, 3e trimestre 1953.

-- MATÉRIEL --

PERRIER

depuis 1921

(Marque déposée)

1, rue René-Viviani, 1
SAINT-ÉTIENNE
FRANCE

R. C. St-Etienne 40.697
TÉLÉPHONE : 74-17

Télégrammes
MÉCAPERRIER

SÉPARATEURS CENTRIFUGES
POUR TOUTES APPLICATIONS

FILTRES-DÉCANTEURS
CONTINUS

SÉPARATEURS CENTRIFUGES
à marche continue
" PERRIER-PECHINEY "

DÉCANTEURS SÉLECTEURS
à marche continue
" PERRIER-PECHINEY "

SÉPARATEURS CENTRIFUGES
à évacuation continue des sédiments

ESSOREUSES STATIQUES
à marche continue

INSTALLATIONS COMPLÈTES
DE
DÉCANTATION, CENTRIFUGATION, FILTRATION, ESSORAGE, CONCENTRATION
POUR

Industries chimiques, Sidérurgie, Centrales thermiques et hydrauliques, Eaux d'alimentation et eaux résiduaires industrielles
Industrie des corps gras, Industrie de la bière
Industrie du pétrole, Industries textiles
Industries mécaniques, Industries électriques
Industrie gazière, etc..., etc...

froid
PICTET
SOCIÉTÉ ANONYME
CAP. : 107.500.000 FR.

INSTALLATIONS FRIGORIFIQUES DE TOUTES PUISSANCES

applications aux industries chimiques

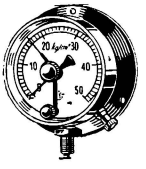
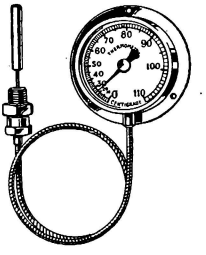
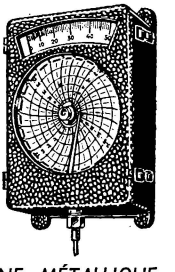
Ralentissement des réactions
Purification de produits - Distillation sous vide
Conservation
Conditionnement d'air et d'atmosphères spéciales

- **COMPRESSEURS A CHLORURE DE MÉTHYLE ET FRÉON**
  — de 400 Fg/H à 15.000 Fg/H —
- **COMPRESSEURS A AMMONIAC**
  de 20.000 Fg/H à 375.000 Fg/H

124, Avenue Jean-Jaurès - 6, Passage Courbet, **PARIS-XIXe** - NORD. 90-10

MANOMÈTRES THERMOMÈTRES

HYGROMÈTRES - PSYCHROMÈTRES - BAROMÈTRES
APPAREILS A CADRAN ET ENREGISTREURS
avec ou sans contact électrique

THERMOMÈTRES INDUSTRIELS EN VERRE SOUS GAINE MÉTALLIQUE

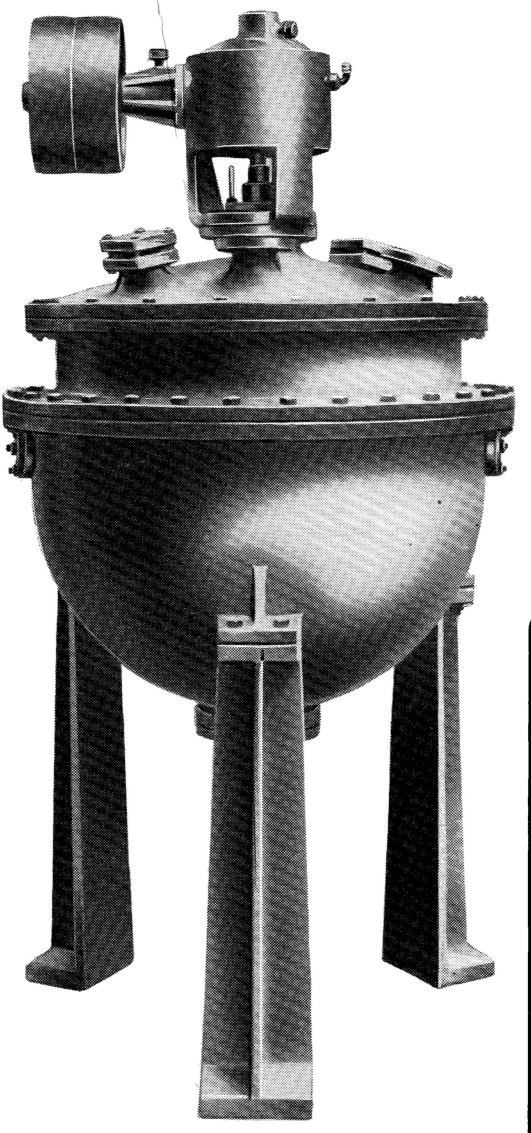
L. MAXANT

38 et 40, Rue Belgrand - **PARIS (XXe)** - *Tél. : ROQuette 48-50*

DANTO-ROGEAT & Cie

33-39, Rue des Culattes

LYON



FONDERIE ET EMAILLERIE

APPAREILS EN FONTE ET EN TOLE
revêtus d'émaux vitrifiés anti-acides, Type Grignards - R. R. (à fond plat)

•

AUTOCLAVES

•

PIÈCES EN FONTE ORDINAIRE ou en FONTE SPÉCIALE, jusqu'à 20 tonnes

•

TUYAUTERIE
ROBINETTERIE
ÉMAILLÉES
anti-acides

✱ *Demandez la notice spéciale*

BARBET

SOCIÉTÉ DES

ÉTABLISSEMENTS BARBET

14, rue la Boétie — PARIS (VIIIe)

INGÉNIEURS-CONSTRUCTEURS

INSTALLATIONS COMPLÈTES DE

DISTILLERIES ET

USINES DE PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

CRÉATEURS DE LA RECTIFICATION CONTINUE

Plus de 5.000 références réparties dans 73 pays.

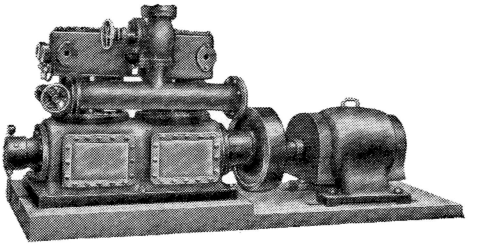
BARBET

INSTALLATIONS FRIGORIFIQUES

USINES QUIRI

S. A. R. L. AU CAPITAL DE 50.000.000 DE FRANCS

GROS MATÉRIEL INDUSTRIEL



PETIT MATÉRIEL COMMERCIAL

STRASBOURG-SCHILTIGHEIM

BUREAU DE PARIS : 5, rue d'Hauteville (X[e]) — Téléph. Provence 28-19

AGENCE DE MARSEILLE
115, Rue de Rome
Téléph. : LYCÉE 78-87

AGENCE DE LYON
41, Rue Saint-Georges
Téléph. : FRANKLIN 64-46

PROCÉDÉS

SEM

FILTRATION ET ESSORAGE

TURBO - FILTRE

ESSOREUSE AUTOMATIQUE

PROCÉDÉS

SEM

MÉLANGE - HOMOGÉNÉISATION

INTÉGRATEUR

TURBO - SONDE

HOMOGÉNÉISEUR

HOMOBROYEUR

PROCÉDÉS

SEM

DOSAGE ET PROPORTIONNEMENT

POMPES-DOSEUSES SERDI

POMPES URSEM

■

INSTALLATIONS GÉNÉRALES

LABORATOIRE INDUSTRIEL

SEM 19-21, Rue Mathurin-Régnier - PARIS XVe

TÉLÉPHONE : FONtenoy 97-05

Société des compresseurs à membrane

CORBLIN

S. A. R. L. CAPITAL : 48.000.000 DE FRANCS

78-80, Boulevard Saint-Marcel - PARIS (V^e^) - *Téléph. : POR. 30-92*

COMPRESSEURS A MEMBRANE

POMPES A MEMBRANE A DÉBIT VARIABLE

RÉGLABLE EN MARCHE

Pressions jusqu'à 1.000 kg/cm²

— ÉCHANGEURS DE CHALEUR —

CUIVRE ET ACIER INOXYDABLE

POMPES A VIS, BRONZE ET ACIER INOXYDABLE

ROBINETS ET RACCORDS EN ACIER INOXYDABLE

INSTALLATIONS FRIGORIFIQUES

Construction d'Usines et de Matériel pour l'Industrie Chimique

ACIDE SULFURIQUE, *par NOS CHAMBRES DE PLOMB HAUTES A COMMUNICATIONS BASSES BREVETÉES ou par notre PROCÉDÉ DE CONTACT AU VANADIUM*
Fours mécaniques à soufre et à pyrites — Concentrations avant Glover
Dépoussiéreurs et Dévésiculeurs électrostatiques

ACIDE NITRIQUE, ACIDE CHLORHYDRIQUE, *par les sels ou par synthèse.*

SUPERPHOSPHATE ET ENGRAIS DIVERS, *par nos procédés et Caves continues.*
Broyeurs à Phosphate à Galets-Meules

CHLORE, HYDROGÈNE, OXYGÈNE, SOUDE ET POTASSE CAUSTIQUE,
par nos Chlorolyseurs, Oxhydrolyseurs, Javelliseurs,
Dérivés chlorés. Appareils de chloration, Chlorateurs

CONCENTRATION *d'acide sulfurique et d'acide nitrique.*

APPAREILLAGE. *Turbo-agitateurs. Turbo-émulseurs. Filtres. Cristallisoirs. Turbo.*
Broyeurs colloïdaux. Nitreurs. Sulfonateurs

FOURS DIVERS

PROCÉDÉS DE FABRICATION

RENÉ & JEAN MORITZ

ETUDES ET CONSTRUCTIONS D'USINES ET DE MATÉRIEL POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES
3, Avenue de Pomereu CHATOU (S.-et-O.) - Tel: 1261

MINES ET INDUSTRIES

98, Rue du Mont-Cenis

PARIS (XVIIIE)

TÉL. : **ORN. 39-53** (5 lignes groupées)

Décantation

Séparation

Concassage

Criblage

Essorage

Filtration

Séchage

TRAITEMENT INDUSTRIEL DES CORPS PAR PROCÉDÉS MÉCANIQUES, PHYSIQUES, CHIMIQUES

•

INSTALLATION D'USINES DE PRODUITS CHIMIQUES

•

TRAITEMENT DES BOUES

•

INSTALLATION DE FONDERIES

•

FOYER STOUFF

INSTALLATIONS

C. E. C. A.

Récupération des Solvants - Débenzolage

Epuration - Déshydratation des gaz

Dépoussiérage - Dégoudronnage électrique

Peinture au pistolet par ionisation

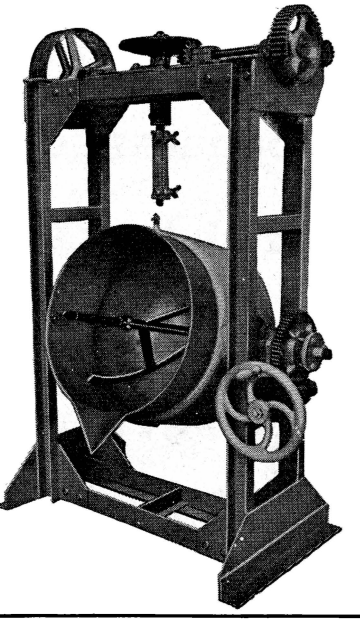
Traitement général des Eaux

CARBONISATION ET CHARBONS ACTIFS

50, Rue de Lisbonne - **PARIS - 8e** - *CAR. 82.00+*

APPAREILS EN ACIER INOXYDABLE

- **Appareils à double fond de vapeur** avec ou sans mouvement d'agitateur de 100 à 3.000 litres.
- **Appareils à distiller** sous vide et à air libre.
- **Évaporateurs et concentreurs** sous vide.
- **Appareils d'entraînement** à la vapeur (à air libre et sous vide).
- **Séchoirs à palettes** sous vide.
- **Appareils d'extraction** par solvants volatils, avec et sans récupération des solvants.
- **Appareils mélangeurs et digesteurs.**
- **Cuves basculantes** à double fond.



Établs A. OLIER

Société Anonyme au Capital de 225.000.000 de Frs

Siège Social et Usines à
CLERMONT-FERRAND

Bureaux à PARIS : 12, Av. George-V

MASCARINI

Maison fondée en 1912 — **MILAN** — *Maison fondée en 1912*

AGENCE DE PARIS : L.T.I.C., 11, rue Vernet (8e)

ÉLYsées 03-60

● SUPER-DISTILLATEURS D'EAU

A THERMO-COMPRESSION

Types standard : 10, 20, 30, 60, 135, 250 litres/heure.

Consommation : 100 à 50 watts/litre.

Eau distillée très pure et apyrogène à prix de revient insignifiant

★

● ÉLECTRO-ALAMBICS mod. 53

pour 6 et 12 litres/heure.

★

● DISTILLATEURS POUR EAU DE MER

★

● CHAUDIÈRES ÉLECTRIQUES

toutes puissances

POUR EAU CHAUDE ET VAPEUR

★

● SURCHAUFFEURS pour tous usages

La plus longue expérience dans le domaine électro-thermique

SIMI

Spécialistes du Matériel en Acier inoxydable

23 ANNÉES D'EXPÉRIENCE

CHAUDRONNERIE
MÉCANIQUE

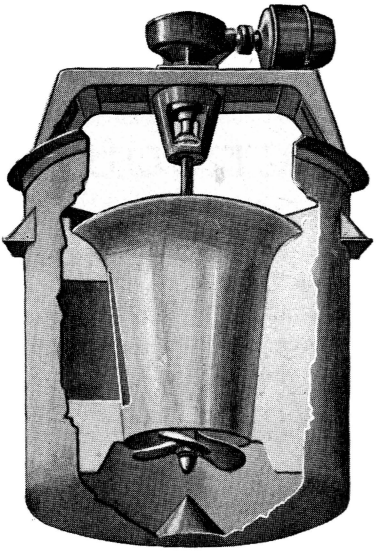
Robinets à soupape pour Acides et
Produits chimiques

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MATÉRIEL INOXYDABLE

7, Rue de Rouvray - NEUILLY-SUR-SEINE

Téléphone : SAB. 94-31

HELICO-AGITATEURS



pour tous problèmes
de
MÉLANGES

●

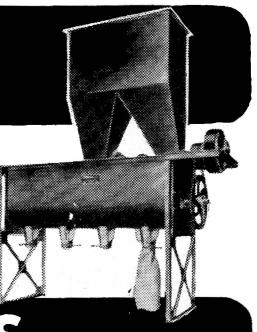
Ets MISSENARD-QUINT

78, Boulevard Henri-Martin
SAINT-QUENTIN

TÉL. 21-37 *(AISNE)*

MÉLANGEURS

DE 200 à 5.000 LITRES



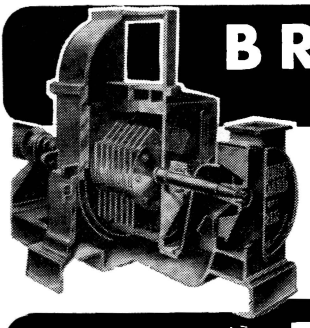
Durée du mélange

UNE minute

L'absolu dans la perfection

BROYEURS

DE 3 à 125 CV.



Groupes complets de Broyage-Mélange

★

Broyeurs à marteaux de laboratoires en fonte ou en Inox

48, Rue des Bergers PARIS XVe

BROYEUR GONDARD

LECourbe 40-60 — 40-61 40-62 — 40-63

FILTRES SIMONETON

" La plus ancienne maison...
...les procédés les plus modernes "

FILTRES PRESSES - FILTRES A TISSUS - FILTRES AUTOLAVEURS
FILTRES A POUDRE, A PLAQUE DIAMANT - FILTRES A DISQUES
POMPES SPÉCIALES

TISSAGE DE TOUS TISSUS FILTRANTS

COTON - LAINE - RAMIE - NYLON - THEMOVYL - RHONYL

Anc. Etab. SIMONETON-REGIEN. SIMONETON & Cie

Société à Responsabilité limitée au Capital de 7.560.000 Francs

LE RAINCY (S.-et-O.)

Le Raincy N° 20 Tél. NORd 04-03

MATÉRIAUX DE SYNTHÈSE

COLLECTION PUBLIÉE
SOUS LA DIRECTION DE M. P. PIGANIOL

MACROMOLÉCULES

par P. PIGANIOL, professeur agrégé de chimie. *Préface* de J. DUCLAUX, professeur au Collège de France.

TOME I. — **Physique et structure des plastiques.** VIII-273 pages 14 × 22, avec 144 figures. 1947. Broché ..... **950** F

RÉSINES ALKIDES-POLYESTERS

par J. BOURRY, ingénieur chimiste E. N. S. C. P. VIII-364 pages 14 × 22, avec 14 figures. 1952. Relié toile ..... **2 250** F

VINYLIQUES D'AUJOURD'HUI

par H. GIBELLO, ingénieur E. C. I. L., ancien directeur du laboraroire de recherches de la Nobel française, attaché à la direction des matières plastiques de la Compagnie de Saint-Gobain. *Préface* de J. DUCLAUX, professeur au Collège de France. 476 pages 14 × 22. *3e édition.* 1953. Relié toile ..... *Sous presse*

LES DÉRIVÉS CELLULOSIQUES

par G. CHAMPETIER, maître de recherches, chargé de cours à la faculté des sciences et à l'école de physique et de chimie industrielles de Paris. XII-276 pages 14 × 22, avec 36 figures. *2e édition*..... *Sous presse*

PHÉNOPLASTES

Bakélites, par P. MONTHÉARD, docteur ès sciences, ingénieur-conseil. *Préface* de J. DUCLAUX, professeur au Collège de France. XII-172 pages 14 × 22, avec 9 figures. 1947. Broché ..... **480** F

AMINOPLASTES

par P. TALET, ingénieur I. C. T., directeur du laboratoire de recherches de la Nobel française. *Préface* de J. DUCLAUX, professeur au Collège de France. 262 pages 14 × 22, avec 33 figures et 8 tableaux. *2e édition.* 1951. Broché ..... **950** F

SOLVANTS ET PLASTIFIANTS

par H. GUINOT, ingénieur chimiste E. P. C. I., ingénieur conseil, ancien directeur des laboratoires de recherches des usines de Melle. XVIII-402 p. 14 × 22, avec 48 figures et 8 tableaux hors texte. 1948. Broché **1 550** F

APPAREILLAGE ET USINAGE DES MATIÈRES PLASTIQUES

par J. LESCUYER, ingénieur A. et M. *Préface* de J. DUCLAUX, professeur au Collège de France.

TOME I. — XII-436 pages 14 × 22, avec 349 figures. 1947. Br. **1 850** F

LES DÉRIVÉS CHIMIQUES DU CAOUTCHOUC NATUREL

par J. LEBRAS, ingénieur-docteur E. P. I. C., directeur du centre de recherches de l'Institut français du caoutchouc, et A. DELALANDE, ingénieur-docteur I. E. A., Institut français du caoutchouc. *Préface* de J. DUCLAUX, professeur au Collège de France. XXIV-486 pages 14 × 22, avec 47 figures. 1950. Broché ..... **2 150** F

En vente dans toutes les bonnes librairies et chez

92, RUE BONAPARTE, PARIS (VIe) DUNOD CHÈQUES POSTAUX PARIS 75-45

M. CHOPIN & Cie

Société à Responsabilité Limitée au Capital de 900.000 francs

5, rue Escudier - BOULOGNE-SUR-SEINE

Téléphone : MOL. 59-54

Appareils de Laboratoires, *Brevetés S. G. D. G.* - Système M. CHOPIN :

ÉTUVE MULTICELLULAIRE ISOTHERME : Dix cellules ménagées dans un corps en aluminium massif, évitant l'interaction des vapeurs émises. - Régulation très précise de la température.

ÉTUVE MULTICELLULAIRE A VIDE : Même modèle sous vide. L'isothermie s'oppose à toute condensation interne.

ÉTUVE A VIDE, MODÈLE CYLINDRIQUE : Même principe, mais chambre unique.

DOSEUR RAPIDE D'HUMIDITÉ A DÉTECTION PAR FLAMME D'ACÉTYLÈNE : Dessiccation en quelques minutes. S'applique à de nombreux produits.

FOUR ÉLECTRIQUE D'ANALYSES : Forme tubulaire, à zone de température uniforme et vitesse d'oxydation réglable. - Contrôlé par un régulateur automatique de chauffe.

MATÉRIEL
pour l'INDUSTRIE CHIMIQUE

Agitateurs intensifs
Pompes centrifuges pour acides
Clapets - Crépines
Robinetterie spéciale pour acides
Essoreuses - Décanteuses
Compresseurs d'air et de gaz
Pompes à vide poussé

LUMPP & Cie

12, Rue Jouffroy-d'Abbans, 12

— LYON-VAISE —

LES GRANDES FONCTIONS
DE LA
CHIMIE ORGANIQUE
ET LEURS
PRINCIPALES APPLICATIONS

PAR

A. WILLEMART
Chargé de cours à la faculté des sciences de Paris
Directeur des études à l'École nationale supérieure de chimie.

R. CHAUX
Ingénieur en chef aux charbonnages de France.

Préface de **Ch. DUFRAISSE**
Membre de l'Institut, professeur au Collège de France.

xxiv-880 pages 16×25, avec de nombreuses figures et 2 hors texte. 1952.
Relié toile . . . . . **5 570 F**

MEMENTO
DU
CHIMISTE

RÉDIGÉ SOUS LA DIRECTION DE
MARCEL BOLL

xi-762 pages 14×22, avec 21 figures. **3e édition.** 1949. Broché. . . . **1 870 F**

En vente dans toutes les bonnes librairies et chez

92, RUE BONAPARTE, PARIS (VIe) DUNOD CHÈQUES POSTAUX PARIS 75-45

Broyeurs à Galets avec revêtements extra-durs pour Industries chimiques.

Mélangeurs de poudres et de liquides.

Malaxeurs, Débourbeurs, Pompes à membranes, Filtres-Presses.

A. FAURE & Cie

1878 : Médaille d'Or *1889 : Grand Prix et Médaille d'Or*

1900 : Hors-concours, membre du Jury

21, Place du Champ-de-Foire, 21

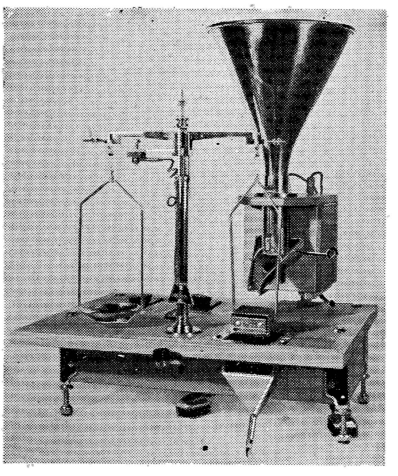
LIMOGES (Haute-Vienne)

AGENTS GÉNÉRAUX :

L. et M. TREICH, 5, rue Louis-Besquel, à VINCENNES

TÉLÉPHONE : DAUMESNIL 06-37

BALANCES ÉLECTRIQUES



★

PESÉES EN SÉRIE

DEPUIS 50 MILLIGRAMMES

ÉCONOMIE DE MATIÈRE

ET MAIN-D'ŒUVRE

★

S.E.C.A.M.P. 108, Avenue Gambetta - **PARIS** (20e)

(Tél. MÉNIL. 86-68)

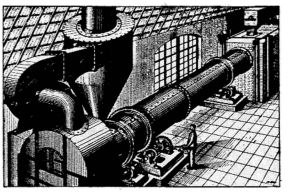
SOCIÉTÉ ANONYME DES

ÉTABLISSEMENTS G. VERNON

48, rue des Petites-Écuries - **PARIS (X^e)** - *Téléphone : PROvence 41-63*

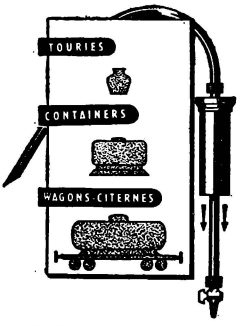
CHAUDRONNERIE
CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES - FONDERIE
Usines à LISIEUX (Calvados) et BORNEL (Oise)

SÉCHOIRS ROTATIFS



SÉCHOIRS VERTICAUX

SÉCHOIRS pour Sable, Phosphates, Terres, Calcaires, Minerais, Laitiers, Argiles, Bauxites, Charbons, Marcs de raisin et de pomme, Gadoues, Sang, Superphosphates, Nitrates, Sulfates, Grains, Poudre d'os, Sciures, Tourteaux, Pulpes de sucrerie, Drèches, Chicorée, Talc, Produits chimiques, Blancs minéraux, Chiffons, etc...



Coulissez le corps de pompe : le siphon est amorcé !

Tous les liquides transvasés

par le SIPHON à amorçage automatique

"le TORRENT"

Breveté S. G. D. G.

- Existe en plomb dur, ébonite, laiton, aluminium, chlorure de vinyle, acier inoxydable.
- Pour toutes capacités : Touries, Containers, Camions, Wagons-citernes.
- Débits de 300 à 40.000 litres à l'heure.
- **Pour gros débits, cylindre fixe et piston mobile à commande démultipliée.**

Adopté par les Ministères de la Guerre et de la Marine, la S.N.C.F., AIR-FRANCE, les Éts Kuhlmann, Pechiney, Saint-Gobin, Rhône-Poulenc, Ugines, et les grands Éts Industriels.

... et par *Sifontaine*

Siphon d'amorçage à pompage d'air

Ce dispositif simple et indéréglable s'emploie avec succès pour tous les liquides corrosifs et produits chimiques de toutes concentrations.

Simplicité de manœuvre : quelques pressions à la poire et le siphon est amorcé.

MANUFACTURE FRANÇAISE DE VIDE-TOURIES AUTOMATIQUES
169, AVENUE VICTOR-HUGO - PARIS-XVIe - Téléphone : COP. 42-26